This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

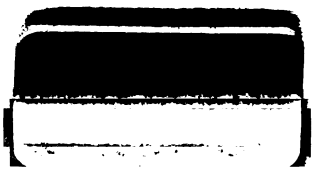
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received October 1882
Accessions No. 21212 Shelf No.



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

LEHRBUCH

DER

CHEMISCH-ANALYTISCHEN

TITRIRMETHODE.

NACH

EIGENEN VERSUCHEN UND SYSTEMATISCH DARGESTELLT

VON

FRIEDRICH MOHR,

Dr. der Philosophie und Medicin, Professor der Pharmacie an der Universität Bonn, Medicinalrath und Assessor Pharmaciae beim Rheinischen Medicinal-Collegium zu Coblenz, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften correspondirendes Mitglied, der pharmaceutischen Gesellschaften zu Erlangen, Wien, Antwerpen, London, Brüssel, St. Petersburg, Philadelphia, Boston (Massachusetts), Chicago, New-Hampshire, der Pollichia, der naturforschenden Gesellschaften und Gewerbevereine zu Embden, Mainz, Aachen, Frankfurt a. M., Lahr, Darmstadt, Hamburg etc., der Kaiserlich Leopoldinischen Akademie der Naturforscher, correspondirendes resp. Ehrenmitglied, Ritter des rothen Adlerordens vierter Classe.

FÜR

CHEMIKER, ÄRZTE UND PHARMACEUTEN,
BERG- UND HÜTTENMÄNNER, FABRIKANTEN, AGRONOMEN,
METALLURGEN, MÜNZBEAMTE ETC.

FÜNFTE DURCHAUS UMGEARBEITETE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND ANGEHÄNGTEN BERECHNUNGSTABELLEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1877.

Digitized by Google

QD 111
.M6
1877

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

2/2/12

Digitized by Google

VORREDE ZUR ERSTEN AUFLAGE.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Die maassanalytischen Methoden waren bis jetzt nur als vereinzelte Verfahrungsarten und Hülfen der Analyse veröffentlicht und angewendet worden. Ich unternehme es, die einzelnen Arbeiten unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zu sammeln und nach einem Systeme darzustellen. Dabei will ich jedoch von vornherein die Ansicht ablehnen, als betrachte ich die Maassanalyse als eine besondere Wissenschaft und als sei schon damit etwas gewonnen, wenn man eine gute Gewichtsanalyse in eine Maassanalyse verwandelt habe. Im Gegentheil möchte ich gleich aussprechen, dass die chemische Analyse nur ein Ganzes ist, dass die verschiedenen Methoden sich ergänzen, bestätigen und begründen sollen, und dass die Gewichtsanalyse immer die Grundlage bleibt.

Die Vorzüge der Maassanalyse sind bedeutende Ersparniss an Zeit und Mühe, in den meisten Fällen gleich scharfe, in sehr vielen schärfere und genauere Resultate. Diese Vorzüge dürfen nicht aus den Augen gelassen werden, und es erklären sich aus dem Bestreben, sie zu erlangen, eine grosse Anzahl von Verirrungen, wo neu aufgestellte Titrirmethoden nicht nur weniger sicher und genau, ja sogar nicht einmal kürzer als die Gewichtsanalyse waren. Dieser Vorwurf trifft häufig jene Fälle, wo man durch analytische Operationen einen Körper ausgeschieden hatte, und nun denselben wieder löste, um ihn durch eine Maassanalyse zu bestimmen, während man ihn ganz einfach hätte wägen können. Ich habe mir deshalb häufig die Frage gestellt, ob durch irgend eine Methode gegen die bekannten Verfahrungsarten der gewöhnlichen Analyse etwas gewonnen worden sei.

Wenn die Gewichtsanalyse in vielen Fällen weit zeitraubender und umständlicher ist, so hat sie doch einen bis jetzt nicht genug hervorgehobenen Vorzug, dass sie dem Chemiker bekannte erkennbare Stoffe als Gewährleistung seiner Arbeit in die Hand gibt. Die Beschaffenheit des Chlorsilbers, des schwefelsauren Baryts, des me-

Digitized by Google

tallischen Kupfers, des chromsauren Bleioxyds und anderer Stoffe geben dem mit den Erscheinungen Vertrauten die Gewissheit, dass er die bewussten Stoffe in Händen habe.

Bei der Maassanalyse liegt uns diese Sicherheit viel ferner. Die meisten Oxydule entfärben in gleicher Art das übermangansaure Kali, alle Salzbilder erzeugen in gewissen Arbeiten die blaue Farbe der Jodstärke, alle Säuren färben das Lackmuspigment roth, und alle Basen das rothe blau. Es muss also hier noch mehr Garantie geleistet werden, wenn man aus einer Erscheinung ein ganz bestimmtes Zahlenresultat ableiten will. Die Maassanalyse ist deshalb in unsicheren Händen ein äusserst gefährliches Hülfsmittel, mit dem man bei mangelnder Umsicht und Vorsicht weit grössere Fehler als mit der Gewichtsanalyse begehen kann. Ich habe mein besonderes Augenmerk auf diese Garantien gerichtet, und die Zuverlässigkeit einer Methode immer aus directen quantitativen Bestimmungen bekannter Mengen reiner Stoffe abgeleitet. Wenn diese Zweifel gehoben sind, so ist die Maassanalyse das werthvollste Geschenk, was die Chemie der neueren Zeit der Agricultur und Physiologie, der Technologie und Hüttenkunde, überhaupt der Menschheit gemacht hat. Sie vervielfältigt die Hände und die Zahl der von ihnen zu erlangenden Resultate, sie erlaubt Untersuchungen während des Fortganges einer technischen Operation vorzunehmen, die darauf vom grössten Einflusse sind; sie ist ein Mikroskop, womit man Zahlen augenblicklich sieht, welche man sonst mühsam erringen musste. Es können nun Fragen gestellt werden, die man früher einem Chemiker vom Fach nicht stellen konnte, wenn er zu ihrer Beantwortung ganze Tage gebrauchte. Der Nutzen chemischer Thatsachen wird aus den Laboratorien der Chemiker in das Leben hinabsteigen, da diejenigen, denen es nicht um Pflege der Wissenschaft zu thun ist, für einzelne Operationen leicht Uebung genug erlangen können, um die Wissenschaft praktisch nutzbar zu machen. Das Lehrbuch der Wissenschaft hat alle diese Gewährleistungen zu übernehmen, während die Praxis dieselben ausbeutet.

Eine grosse Erschwerung der Methode waren die sehr abweichenden Stärken der Maassflüssigkeiten. Während die Arbeiten in den Händen der Chemiker abnahmen, häuften sich die Flaschen im Laboratorium zu einer unbequemen Masse an. Jeder Entdecker einer Methode gab seinen Maassflüssigkeiten entweder eine ganz beliebige Stärke oder eine solche, die nur mit dem gerade zu untersuchenden Stoffe in einem ganz einfachen Verhältnisse stand. Wir erhielten da ganz verschiedene Probesäuren für Kali, Natron,

Digitized by Google

Kalk, andere Lösungen des doppelt chromsauren Kalis für Eisen, für Jod, für Zinn. Um aus dieser Verwirrung herauszukommen, habe ich ein eigentliches System durchgeführt, welches mit der Art der Berechnung ein Ganzes ausmacht. Bestimmte Maassflüssigkeiten gibt es nunmehr von zweierlei Art. Das Liter enthält entweder 1 Atom, das kleine Atomgewicht in Grammen ausgedrückt, oder $^1/_{10}$ Atom wirksamer Substanz. Veränderliche Flüssigkeiten, wie die Lösungen des übermangansauren Kalis, des Zinnchlorürs und ähnliche, erhalten gar keine bestimmte Stärke, sondern man bestimmt den Tagestiter.

Da man mit Raumtheilen misst, so soll man auch mit Raumtheilen rechnen. Es ist eine umständliche und zeitraubende Methode, erst den Gehalt der Maassflüssigkeiten zu berechnen, und dann nach dem Atomgewicht die gesuchte Substanz. Die verbrauchten Cubikcentimeter Probeflüssigkeit geben mit dem tausendsten oder zehntausendsten Theile eines Atoms einer Substanz multiplicirt das Grammengewicht dieser selben Substanz. Diese Multiplication ist durch die dem Ende angehängten Tafeln, deren laufende Nummern mit jenen in den Rubriken der Capitel übereinstimmen, im Voraus ausgeführt und führt dann zu einer Addition. Flüssigkeiten, welche keine bestimmte Stärke haben, führen immer auf ein bestimmtes Gewicht der titergebenden Substanz. Durch eine Multiplication mit einer vorher berechneten Zahl findet man das Gewicht der gesuchten Substanz. In dieser Art ist die Mehrzahl aller Methoden und Thatsachen in ein System gebracht, und für eine neu einzuführende Substanz, ehe man sie kennt, die Stärke ihrer Lösung im Voraus gegeben, und eben so kann dieselbe Substanz nur in einer einzigen Lösung für alle Stoffe vorkommen.

Eine andere Sorge betraf die Messinstrumente. Ich habe bei den Büretten eine neue Form eingeführt, welche sich bis jetzt des allgemeinsten Beifalles und grosser Verbreitung zu erfreuen hatte. Die dabei vorkommende elastische Klemme hat im Laboratorium des Chemikers die mannigfaltigsten Anwendungen zum Durchlassen und Absperren von Gasarten und Flüssigkeiten gefunden. Wenn die Maassanalyse wirklich abkürzend sein sollte, so mussten die Volumina unmittelbar an der Röhre abgelesen werden können. Um dies mit der grössten Sicherheit thun zu können, musste die Methode der Theilung der Röhre vervollkommnet werden.

In Betreff des materiellen Inhaltes wird der sachkundige Leser eine umfangreiche Kritik des Vorhandenen und manches Neue bemerken.

Digitized by Google

Die Alkalimetrie ist durch Beseitigung der Kohlensäure zu einer Schärfe gelangt, welche die strengsten analytischen Operationen sonst nur auszuzeichnen pflegte. Die Bestimmung der alkalischen Erden durch eine titrirte Salpetersäure, die Bestimmung der Kohlensäure durch den alkalimetrischen Werth des mitgefällten Baryts, die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure, des Essigäthers sind wesentlich neu.

Das Chamäleon hat in dem neu eingeführten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak eine neue unveränderliche Titersubstanz erhalten, und es ist dadurch diese so scharfe und leichte Analyse bis zu einer bis dahin nicht geahnten Ausdehnung gelangt. Die Braunstein- und Eisenanalyse hat neben höchster Schärfe eine grosse Leichtigkeit der Handhabung erlangt. Die Messung des im Wasser absorbirten Sauerstoffs ist zum ersten Male vorgetragen.

Die Chromanalyse hat in dem Zinnchlorür-Chlorammonium eine neue unveränderliche Titersubstanz erhalten*), und endlich ist die von dem Verfasser angegebene Arsenikanalyse auf die meisten Oxydations- und Reductionserscheinungen mit absolutem Erfolg angewendet worden. Es sind jetzt in dieser Analyse zwei haltbare unveränderliche Stoffe als gegenwirkend gegeben, und die Operationen gegen gleichlaufende Methoden mit derselben Schärfe des Resultats auf die Hälfte abgekürzt.

Was die Form der Darstellung betrifft, so glaube ich erwähnen zu müssen, dass ich mich bemüht habe, den Gegenstand überall mit der grössten Deutlichkeit zu behandeln, dass er nicht nur dem Chemiker vom Fach, sondern auch dem Fabrikanten, dem praktischen Berg- und Hüttenmanne leicht verständlich ist. Es bleibt Demjenigen, welcher die Chemie nicht als Wissenschaft betreibt, ganz freigestellt, sich das Verständniss des Zusammenhanges oder auch nur die praktischen Resultate und Methoden der Analyse anzueignen und sich wegen der Begründung auf die Angaben der Wissenschaft zu verlassen. Gerade für diese Analysen, welche bestimmt sind, von Technikern ausgeübt zu werden, sind die einfachsten, unzweideutigsten und leichtesten Methoden gesucht worden. Die Analysen des Braunsteins, der Eisenerze, der Schlacken, des Chlorkalks, der Soda, der Pottasche, die Bestimmung des Kalks im Mergel, im Brunnenwasser sind zu einer so grossen Leichtigkeit

*) Gilt nicht mehr.

Digitized by Google

gelangt, dass sie selbst in wenig geübten Händen zu sicheren Resultaten führen können.

Die Entwicklung dieses Zweiges der Wissenschaft ist so ungemein rasch, dass jetzt bei Ausgabe des Werkes einige Methoden schon nicht mehr dieselbe Bedeutung haben, die sie während der Bearbeitung hatten, was in Betreff der Beurtheilung nicht ausser Augen zu lassen ist.

Coblenz, im Juli 1855.

Dr. Mohr.

VORREDE ZUR FÜNFTEN AUFLAGE.

Bei dieser fünften Auflage sind dieselben Grundsätze leitend geblieben, wie bei den früheren; das in der Zwischenzeit hinzugekommene Material ist sorgfältig gesichtet und an den bezüglichen Stellen eingeordnet worden. In der Aufstellung und dem Inhalt der verschiedenen Abschnitte hat keine Veränderung stattgefunden. Man kann mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass die Titrirmethode in ihren wesentlichen Theilen bereits abgeschlossen ist, und dass sie, wie fast jede neue Entdeckung oder Erfindung, sogleich über ihre praktischen Grenzen hinausgegangen ist. Dies bewahrheitet sich darin, dass eine Anzahl neuer aber nicht guter Methoden bereits wieder aufgegeben werden konnte. Wo die Methode keine Erleichterung, Abkürzung oder grössere Schärfe gegen die Gewichtsmethode gewährt, ist ihre Anwendung unberechtigt.

Da dies Werk jetzt unbestritten das Hauptwerk über Titrirmethode ist, sowohl wegen der wissenschaftlichen Begründung als wegen des grossen Umfangs des Materials und weil die vom Verfasser erfundenen Apparate und Methoden darin zuerst originaliter niedergelegt sind, so ist der Plan desselben unverändert beibehalten worden. Darnach sind alle Analysen zusammengestellt, welche nach derselben Methode ausgeführt werden, und es ist damit der Umstand

Digitized by Google

verbunden, dass die verschiedenen Bestimmungsmethoden desselben Körpers unter verschiedenen Abschnitten vorkommen. Eine andere Art der Aufstellung, welche von der wissenschaftlichen Begründung mehr absieht, stellt die verschiedenen Bestimmungsmethoden desselben Körpers zusammen. Nach diesem System sind die kleineren Werke bearbeitet, welche zahlreich aus dem vorliegenden Werke mit Benutzung aller Abbildungen und Entwicklungen, oft ohne Quellenangabe, herausgeschnitten sind. Wer alle für denselben Körper angegebenen Methoden nachschlagen will, findet sie im alphabetischen Register mit Seitenzahl aufgeführt.

Die Beleganalysen für die durch vielfältige Prüfung als unzweifelhaft richtig anerkannten Methoden sind in dieser Auflage weggelassen worden, und dafür Raum für neue Methoden gewonnen worden, ohne den Umfang zu vergrösseren. So namentlich bei der Alkalimetrie. Der Abschnitt Chamäleon ist nach einem neuen Plane bearbeitet, und alle Resultate auf ein gemeinschaftliches Maass, Eisen als Oxydul, bezogen.

Bonn, im October 1877.

Dr. Mohr.

Digitized by Google

INHALTSVERZEICHNISS.

	Seite
I. Die Instrumente	1
Einleitung	—
Die Büretten	2
Ab- und Zuflussbüretten	16
Gay-Lussac's Bürette	20
Die Pipetten	28
Maassflaschen. Metrisches Maass- und Gewichtssystem	37
Das titrimetrische System	50
Ueber die verschiedenen Arten der Maassanalyse	53
Analysen ohne Büretten	57
Analysen ohne Gewichte	58
Wage und Gewichte	62
Schutz gegen Dämpfe	66
Richtig trocknen	67
Abscheidung von Niederschlägen ohne Papierfiltra	69
Berechnungen	70
II. Alkalimetrie	72
Allgemeines	—
Erste Methode. Nach Gay-Lussac. — Kohlensaures Natron als Grundlage der Alkalimetrie	—
Die Pflanzenpigmente und der Farbenwechsel	73
Bereitung der normalen kohlensauren Natronlösung	83
Bereitung der Normalsäure	85
Die alkalimetrische Operation nach der ersten Methode	—
Richtigstellung der Normalflüssigkeiten und Urprüfung derselben	87
Zweite Methode, vom Verfasser. — Oxalsäure (Kleesäure) als Grundlage der Alkalimetrie	90
Darstellung der Normaloxalsäure	93
Darstellung der alkalischen Normalflüssigkeit	—
Die alkalimetrische Operation nach der zweiten Methode	99
Natron	100
Kali	101
Aetzendes Natron und Kali mit kohlensauren Alkalien. — Dieselben Konstanten wie bei Kali und Natron	103
Gebundenes Kali und Natron in neutralen und sauren Salzen. — Dieselben Konstanten wie bei Kali und Natron	105

Digitized by Google

Seite

Alkalien und Erden in organischsauren Salzen 105
Ammoniak 106
Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen 110
1. Mit normalen Flüssigkeiten 111
2. Nach Pettenkofer's Methode . . . . . —
3. Directe Bestimmung 112
Alkalische Erden 115
Kalk 116
Kohlensaurer Kalk in natürlichen Wässern 117
Kohlensaure Bittererde in Lösung 118
Baryt . . . . . —
Strontian 119
Rohrzucker . . . . . —
Salpetersäure 120
Kohlensäure 122
Zinkoxyd 127
Bittererde 128
Gebundene Schwefelsäure . . . . . —
a. Direct als kohlensaures Alkali. b. Als Rest von kohlensaurem Baryt . 129
c. Directe Methode, als kohlensaures Bleioxyd 130
d. Directe Methode, als kohlensaurer Strontian . . . . . —
Acidimetrie 132
1. Allgemeine Methode . . . . . —
2. Kieffer's Methode 134
3. Pettenkofer's Methode 138
Salzsäure 141
Salpetersäure . . . . . —
Schwefelsäure 142
Doppelt schwefelsaures Kali und Natron . . . . . —
Kohlensäure 143
Thonerde 146
Essigsäure 148
Weinsäure 149
Weinstein 150
Doppelt weinsaures Natron 151
Zitronensäure . . . . . —
Bernsteinsäure 152
Salicylsäure . . . . . —
Oxalsäure und Kleesalz (Oxalium) 153
Gebundenes Kali als Weinstein bestimmt . . . . . —
Gebundenes Kali und Natron als Kieselfluorkalium und -Natrium bestimmt 159
Borsäure 161
Säuremessung im Harn 162
Essigäther. (Ueberhaupt Aether organischer Säuren.) 163
Chloralhydrat 165
Säurebestimmung in gefärbten Flüssigkeiten. (Essig, Holzessig, weisser Wein, rother Wein, Most etc.) 166
Allgemeine Bestimmung gebundener Säuren in Erd- und Metalloxydsalzen 167
Atomgewichtsbestimmungen durch Titrirung 170

III. Oxydations- und Reductionsanalysen. (Oxydometrie.) . . 172

Allgemeines . . . . . —
Chamäleon minerale. Uebermangansaures Kali gegen Eisenoxydul oder Oxalsäure. Allgemeines Verhalten 174
Bereitung des Chamäleons 178
Bereitung der Messflüssigkeiten . . . . . —
Titerstellung des Chamäleons 180
1. Mit metallischem Eisen . . . . . —
2. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak 182
3. Mit Oxalsäure 184

Digitized by Google

Seite

4. Mit Blutlaugensalz 185
Berechnung der mit Chamäleon gemachten Analysen . . . . . —
Praktische Bemerkungen über den Gebrauch des Chamäleons 186
Korrigirung überstürzter Analysen 190
Eisen . . . . . —
Mangan 195
Hyperoxyde . . . . . —
Uebermangansäure 196
Oxalsäure . . . . . —
Kalk 197
Blei 198
Wismuth 200
Kupfer 201
Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) 203
Berlinerblau, Pariserblau. (Eisencyanürcyanid.) 205
Kaliumeisencyanid. Rothes Blutlaugensalz. Gmelin's Salz 206
Salpeteräure 207
Salpetrige Säure 209
Phosphorsäure 211
Schwefelwasserstoff . . . . . —
Zink 214
Kadmium 216
Zinn . . . . . —
Quecksilber 217
Molybdän 218
Titansäure 219
Gold . . . . . —
Absorbirter Sauerstoff im Wasser 220
Wasserstoffhyperoxyd 221
Schwefelsäure 222
Chlorsäure . . . . . —
Chromsäure 223
Chlor und unterchlorigsaure Salze 224
Gebundenes Jod 225
Traubenzucker 226
Harnsäure 227
Zusammenstellung der Factoren der verschiedenen Körper, bei Anwendung von empirischer Chamäleonlösung mit 5·646 g übermangansaurem Kali im Liter 228

IV. Chromsäure. Doppelt chromsaures Kali gegen Eisenoxydul 230

Allgemeines Verhalten . . . . . —
Eisen 236
Chrom 238
Manganoxyde 239
Kupfer 240
Salpetersäure . . . . . —
Streng's und Kessler's Methoden . . . . . —

V. Jod gegen unterschwefligsaures Natron 243

Wechselwirkung der Stoffe . . . . . —
Die Maassflüssigkeiten und Titerstellung 245
Urprüfung beider Flüssigkeiten 247
Die Stärkelösung 248
Vorbereitende Arbeiten 250
Die Operation der Jodbestimmung 254
Bunsen's Methode 256
Jod, freies und gebundenes. 1. Freies Jod 259

Digitized by Google

Seite

2. Gebundenes Jod. a. Mit Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd 260
b. Mit Kupferchlorür oder -Vitriol 262
c. Mit Untersalpetersäure 263
Bestimmung des Jods durch Oxydation 264
Unterschweflige Säure 268
Chlor, freies 269
Brom, freies 270
Jod und Brom, gebunden . . . . . —
Unterchlorigsaure Salze, Bleichsalze 271
Cyan in Verbindungen 273
Schweflige Säure 276
Schwefelwasserstoff (Sulfhydrometrie) 277
Antimonoxyd 279
Zinn 281
Kaliumeisencyanid 284
Quecksilber 287
Kupfer 288
Eisen. 1. Durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron 290
2. Durch Zinnchlorür und Jodlösung 295
Ozon 298
Chlorsäure 299
Jodsäure 300
Bromsäure 301
Chromsäure 302
Baryt 303
Manganoxyde 304
Kobalthyperoxyd 305
Nickelhyperoxyd 306
Ceroxyd 307
Salpetersäure 308
Salpetrigsaure Verbindungen in natürlichen Wässern 311
Traubenzucker 312
Selensäure, Mangansäure, Eisensäure. Bleihyperoxyd, Silberhyperoxyd, Vanadinsäure u. a. 314
Ueberjodsäure . . . . . —
Jodometrische Säuremessung 315
Karbolsäure. (Phenol, Phenylsäure.) 316
Alkaloïde 317

VI. Arsenigsaures Natron oder Kali gegen Chlor, Brom, Jod. (Chlorometrie.) 319

Bereitung der Maassflüssigkeiten 321
Das Stärkepräparat 322
Die chlorometrische Operation 323
Arsenige Säure 325
Chlor 327
Unterchlorigsaure Salze. (Bleichsalze, Labarraque'sche Flüssigkeit, Eau de Javelle, Chlorkalk.) 328
Brom 333
Jod 334
Schwefelwasserstoff . . . . . —
Ammoniak durch bromirtes unterchlorigsaures Natron 338
Salpetersäure durch Umsetzung in Ammoniak und dann nach der vorigen Nummer 339
Manganhyperoxyd. (Braunstein.) 340
Hyperoxyde 341
Chromsäure. Die Konstanten sind dieselben wie oben S. 302 . . . . . —

Digitized by Google

Seite

VII. Fällungsanalysen 343

Allgemeines . . . . . —
Cyan. (Cyanwasserstoff. Cyanmetalle.) a. Durch Silberlösung 345
b. Durch Kupferlösung 350
Chlor. a. Durch Silberlösung 352
b. Durch Silberlösung mit neutralem chromsauren Kali als Indicator, vom Verfasser 354
Die koncentrirte Kochsalzlösung 357
c. Durch Quecksilberoxydlösung 358
Ueber die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds in Wasser 359
Chlor, Brom und Jod in salzartigen Verbindungen zusammen 360
Chlor und Brom 361
Chlor und Jod 364
Jod 366
Palladium 369
Silber. 1. Im Systeme. a. Mit Chlornatrium 370
b. Mit Jodkalium 371
c. Mit Rhodanammonium 372
2. Empirisch-technische Silberprobe . . . . . —
Der chemische Vorgang 374
Bereitung der Probeflüssigkeiten 377
Die Annäherungsprobe 379
Erhebung der Probe auf 1000 380
Das Probenehmen 381
Auflösung der Silberprobe 382
Fällung von 1 g Silber . . . . . —
Vollendung der Analyse 387
Die zum Probiren erforderlichen Substanzen 389
1. Reines Silber . . . . . —
2. Salpetersäure. — 3. Kochsalz 391
Korrection wegen der Temperatur 393
Fremde Metalle im Silber . . . . . —
Die ungleiche Erstarrung der Silberlegirungen 394
Ammoniak, Kali, Natron, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaurer Kalk, Baryt, Strontian, Kohlensäure, Stickstoff etc. sämmtlich durch Silber zu bestimmen 396
Quecksilberoxydul 401
Quecksilberoxyd. a. Mit Kochsalzlösung 403
b. Durch Kaliumeisencyanid 406
Zink. a. Mit Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) 408
b. Mit Kaliumeisencyanid 409
c. Mit Schwefelnatrium 410
Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff 413
Schwefelsäure. a. Mit Bleisalzen 415
b. Mit Barytsalzen 418
c. Schwefel in Kiesen, Blenden und Schiesspulver als Schwefelsäure bestimmt 420
Baryt . . . . . —
Chromsäure 422
Bleioxyd. a. Mit schwefelsaurem Kali 423
b. Mit Schwefelnatrium. c. Mit neutralem chromsauren Kali . . 424
Jodkalium 425
Phosphorsäure. a. Mit Uranoxydsalzen, nach Pincus 427
c. Mit Bleisalzen 430
d. Dieselbe Methode, modificirt von Schwarz 433
Uranoxyd 434
Thonerde . . . . . —
Bittererde und Manganoxydul 435
Kupfer. 1. Durch Schwefelnatrium . . . . . —

Digitized by Google

Seite

a. Aus ammoniakalischer Lösung nach Pelouze 435
b. Aus saurer Lösung 437
2. Mit Cyankalium 438
Schwefelwasserstoff 439
Harnstoff 440
Traubenzucker. (Honigzucker, Krümelzucker, Fruchtzucker, Stärkezucker, Harnzucker.) 443

VIII. Angewandter Theil 451

Holzasche 452
Ausgelaugte Holzasche 454
Pottasche. Kohlensaures Kali 455
Schlempekohle (Rübenasche) 458
Soda 461
Rohe Soda oder Schmelze 465
Sodamutterlauge 468
Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodaresten 469
Unterschwefligsaures Natron aus Sodaresten 472
Gaswasser . . . . . —
Kalkstein 474
Dolomit 475
Baryt, Strontian, Kalk 475
Natürliche Soole, gradirte Soole, Mutterlauge 477
Kochsalz . . . . . —
Pfannenstein der Salinen 478
Kesselstein 479
Kali-Salpeter 480
Gereinigter Salpeter 481
Natronsalpeter (Chilisalpeter) 482
Die Alaune 483
Knochenmehl, Phosphorit, Koprolith, Superphosphat 484
A. Knochenmehl . . . . . —
B. Natürliche Phosphorite, von der Lahn, Sombrero, Bakerinsel, Mejillones, Estremadura etc. 486
C. Superphosphat 493
D. Koprolithe 496
Guano 497
Gyps. a. Restmethode. b. Directe Bestimmung 502
Sulfat . . . . . —
Chlorkalium und Chlornatrium 503
Schiesspulver 504
Zeolithe 506
Augit, Hornblende 507
Feldspath 508
Kohlensäure 510
1. Gebundene Kohlensäure nach Gewicht 511
2. Gebundene Kohlensäure nach Volum 517
3. Freie Kohlensäure. a. In der atmosphärischen Luft 523
b. In ausgeathmeter Luft 529
4. Bestimmung der freien Kohlensäure in einer Flüssigkeit mit Spannung 536
Analyse der Mineralwasser 538
Bestimmung der gesammten, der gebundenen und freien Kohlensäure 541
Bestimmungen der festen Bestandtheile 547
Bestimmung der in Wasser löslichen Salze 549
Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile 551
Schwefelwasser 552
Salinische Mineralwasser 553

Digitized by Google

Seite
Untersuchung von Brunnen-, Quell- und Flusswasser. a. Allgemeine Analyse 557
b. Spezielle Analyse . . . 561
c. Die Härte des Brunnenwassers . . . 562
d. Die organischen Stoffe im Wasser . . . 563
Ackererde . . . 567
Probeziehung . . . 569
Bestimmung der einzelnen Bestandtheile. 1. Kohlensäure, d. h. kohlensaurer Kalk . . . 571
2. Chlor, Eisenoxyd, Kalk, Bittererde . . . 572
3. Organische Reste, Humussäure, Humuskohle (Humin) . . 573
4. Ammoniak . . . 576
5. Schwefel. 6. Alkalien . . . 577
7. Phosphorsäure . . . 578
Roheisen, Stahl und Stabeisen . . . 579
1. Bestimmung des Eisens . . . 580
2. Bestimmung des Kohlenstoffs . . . 581
3. Schwefel. 4. Mangan . . . 583
5. Silicium. 6. Kupfer . . . 584
Kohlenstoff im Graphit . . . 585
Braunstein . . . 586
1. Austreibung des Chlors durch Salzsäure und Auffangen desselben in Jodkalium . . . 594
2. Durch Eisenoxydulsalze . . . 596
3. Durch bestimmte Mengen Oxalsäure und Rückmessen der nicht oxydirten Oxalsäure . . . 597
Gemischte Mangan- und Eisenerze . . . 602
Meteorite. Untersuchung der Silicate . . . 603
Untersuchung der Meteoreisenmassen . . . 604
Bitterspath, Ankerit. Trennung des Mangans und Eisens von Alkalien und Erden . . . 608
Magneteisen in Basalten und ähnlichen Gesteinen . . . 609
Phosphorsaures Eisenoxyd, Raseneisenstein . . . 613
Schwefel, Phosphor und Kupfer in Eisenerzen . . . 614
Eisenvitriol und Kupfervitriol . . . —
Eisenvitriol, Kupfervitriol und Zinkvitriol . . . 616
Kupfervitriol und Zinkvitriol mit freier Säure (galvanische Flüssigkeit) . —
Künstliches Schwefeleisen . . . 617
Schwefel . . . 618
Bleiglanz . . . 619
Schwefel in Kiesen und Blenden als Schwefelsäure alkalimetrisch bestimmt —
Eisenerze . . . 621
Chromeisenstein . . . 622
Kupfererze und Hüttenproducte. a. Oxydische Erze, Rothkupfererz, Malachit, phosphorsaures Kupferoxyd . . . 623
b. Geschwefelte Erze. 1. Das Kupfer metallisch ausgeschieden . 624
2. Das Kupfer als Halbschwefelkupfer bestimmt . . . 627
3. Titrimetrisch . . . 630
4. Gemischte Methode . . . 631
Zinkerze . . . 634
Metallisches Zink . . . 637
Kupfer und Zink (Messing, Tombak, Similor, Talmigold) . . . 638
Kupfer und Zinn (Bronce, Kanonengut, Glockenmetall) . . . 639
Bleierze . . . 640
Metallisches Blei auf fremde Beimischungen . . . 643
Bleizucker . . . 645
Zinn und Blei. (Werkzinn, Schnellloth, Stanniol.) . . . 646
Blei und Antimon. (Letternmetall.) . . . 647
Zinnsalz . . . —
Nickel in seinen Erzen . . . 648
Argentan . . . 650

Digitized by Google

Seite

Kobalt und Nickel . . . 654
Quecksilbererze . . . 655
Zinnerze . . . —
Chromgelb . . . 656
Alaunerde. 1. Bestimmung des Schwefels . . . 657
2. Eisenbestimmung. 3. Thonerdebestimmung. 4. Die organischen Bestandtheile . . . 658
Thon. (Kaolin, Pfeifenthon, Walkererde etc.) . . . 659
Steinkohle. 1. Feuchtigkeit. 2. Koksausbeute . . . 660
3. Asche. 4. Schwefel . . . 661
Braunkohle, Torf . . . 662
Trennungen der Bittererde und Alkalien. A. Aus der schwefelsauren Verbindung . . . 663
B. Aus der Chlorverbindung . . . 664
Mineralische Rohsäuren. 1. Rohe Salzsäure . . . 665
2. Rohe Schwefelsäure . . . 666
3. Salpetersäure, Scheidewasser . . . 667
Wasserglas. Flüssiges . . . —
Harn. 1. Kochsalzbestimmung . . . 668
2. Harnstoffbestimmung. a. Ohne Korrection. b. Mit Korrection 670
3. Phosphorsäure . . . 671
4. Kalk. 5. Eisen. 6. Harnsäure . . . 672
7. Freie Säure . . . 673
8. Ammoniak . . . 674
9. Freie Kohlensäure. 10. Kali und Natron . . . 676
11. Harnzucker. 12. Jod . . . 677
13. Summe der festen Bestandtheile. 14. Specifisches Gewicht . 678
15. Harnsedimente. a. Freie Harnsäure. b. Saures harnsaures Natron. c. Oxalsaurer Kalk, Maulbeersteine. d. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia . . . 679
e. Harnsaures Ammoniak . . . 680
Indigo . . . —
Opium, Morphium . . . 685
Seifen . . . 687
Gerbsäure, Tannin . . . 689
Bier, Wein . . . 692
Specielles Verfahren. 1. Alkoholbestimmung . . . 693
2. Malzextract . . . 694
Milch . . . 695
Weinstein . . . 698
Weinsäure, Zitronensäure . . . 700
Süsse Früchte. Trauben, Birnen, Aepfel, Stachel-, Johannis-, Himbeeren etc. 701
Technisch-chemische Gasanalyse . . . 702
1. Füllen von *A* mit dem Gase . . . 706
2. Absorption des zu messenden Gases. 3. Herstellung des atmosphärischen Drucks in *A* . . . 707
Azotometrie . . . 708
Anwendung der Titrirmethode in der Pharmacie . . . 710
Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mit der Pipette, v. V. 714
Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten mit maassanalytischen Apparaten . . . 717
Bestimmung des specifischen Gewichtes der festen Körper als Schwimmer, und der flüssigen durch Schwimmer . . . 719
Ueber die Erfindung neuer maassanalytischer Methoden . . . 721
Nachträge . . . 724
Lackmus . . . —
Pflanzenpigmente und Farbenwechsel . . . 725
Salpetersäure als Ammoniak bestimmt . . . —
Jod in unlöslichen Jodiden . . . 726
Kupferoxyd . . . —

Digitized by Google

Seite
Eisenbestimmung 727
Salpetersäure 728
Kalibestimmung 729
Phosphorsäure in Phosphoriten 730
Zurückgegangene Phosphorsäure 731
Eisenoxyd in Mineralwässern 733
Phosphor im Gusseisen . . . . . —
Typenmetall 734
Anhang 735
Alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung . . . . . —
Untersuchung von Mehl auf unorganische Beimengungen von C. Heinly in Kiel 737
Anleitung zum Gebrauch der Tafel 739
Tafel der Multipla der in der fünften Kolumne in den Rubriken der Paragraphen enthaltenen Zahlen 740
Vollständige Apparate zur Maassanalyse 750

Digitized by Google

Digitized by Google

Atomgewichte.

Namen.	Zeichen.	Atomgewicht H = 1 (Wasser = HO)
Aluminium	Al	13,63
Antimon	Sb	122
Arsenik	As	75
Baryum	Ba	68,5
Blei	Pb	103,57
Boron	B	11,04
Brom	Br	80
Cadmium	Cd	56
Calcium	Ca	20
Cer	Ce	46
Chlor	Cl	35,46
Chrom	Cr	26,24
Eisen	Fe	28
Fluor	Fl	19
Gold	Au	196,67
Jod	J	127
Kalium	K	39,11
Kobalt	Co	29,49
Kohlenstoff	C	6
Kupfer	Cu	31,66
Lithium	Li	7
Magnesium	Mg	12
Mangan	Mn	27,5
Molybdän	Mo	48
Natrium	Na	23
Nickel	Ni	29,5
Palladium	Pd	53,24
Phosphor	P	31,36
Platin	Pt	98,94
Quecksilber	Hg	100
Sauerstoff	O	8
Schwefel	S	16
Silber	Ag	107,97
Silicium (SiO_2)	Si	14
Stickstoff	N	14
Strontium	Sr	43,67
Uran	Ur	59,4
Wasserstoff	H	1
Wismuth	Bi	208
Zink	Zn	32,53
Zinn	Sn	59

Digitized by Google

Beim Gebrauche zu beachten.

Die Normaltemperatur der Flüssigkeiten ist 14° R. = 17,5° C.

Die Atomgewichte sind die sogenannten kleinen, H = 1; Wasser = HO.

cbcm bedeutet Cubikcentimeter.

g bedeutet Gramm.

1 Liter = 1000 g Wasser bei 14° R. = 17,5° C.

1 cbcm = 1 g dest. Wasser bei 14° R. = 17,5° C.

Normalflüssigkeit bedeutet eine Lösung, welche 1 Atom der Substanz, in Grammen ausgedrückt, in 1 Liter enthält.

Zehntel-Normalflüssigkeit bedeutet eine Lösung, welche $^1/_{10}$ Atom Substanz, in Grammen ausgedrückt, auf 1 Liter enthält oder mit $^1/_{10}$ Atom eines darin enthaltenen Körpers (z. B. Sauerstoff) wirkt.

Die Substanz wird immer im Atomgewicht des zu suchenden Körpers abgewogen, und zwar für normale Flüssigkeiten zu $^1/_{10}$ Atom, für zehntel-normale zu $^1/_{100}$ Atom.

Die Vollpipetten werden mit Anstrich ablaufen gelassen.

Die Decimalen werden durch einen über halber Höhe stehenden Punkt abgetrennt, die Ganzen werden gar nicht abgetheilt.

Digitized by Google

Erster Abschnitt.

Die Instrumente.

Einleitung.

Die Titrirmethode oder Maassanalyse, volumetrische Analyse bezweckt chemische quantitative Analysen auf leicht erkennbare, durch die Augen wahrnehmbare Erscheinungen gestützt, zu vollenden. Die anzuwendenden Flüssigkeiten haben einen bestimmten vorher festgestellten Gehalt oder Titer, woher der Name, und die angewendeten Mengen werden durch graduirte Glasröhren gemessen. Die Titrirmethode erlaubt viele Analysen in weit kürzerer Zeit und mit weit geringerer Mühe als nach der üblichen Gewichtsmethode zu vollenden, in den meisten Fällen auch mit einer weit grösseren Schärfe und Uebereinstimmung. Durch die Abkürzung der Zeit und der Operationen sind die Analysen viel weniger Zufälligkeiten und Unfällen unterworfen, welche nicht selten am Ende einer mühsamen Arbeit sich ereignen und die Resultate vieler Tage Arbeit vernichten. Von dem Range einer rein technischen Operation, mittelst deren die Güte der Pottasche und Soda ermittelt werden sollte, hat sie sich durch verbesserte Instrumente und Verfahrungsarten zur Bestimmung von Atomgewichten und des specifischen Gewichtes von Gasarten erhoben. Indem sie die Anzahl der Mitarbeiter im chemischen Felde und in ihren Händen den Umfang und die Zuverlässigkeit der Resultate vermehrt, verspricht sie der Chemie im Allgemeinen das zu leisten, was der berühmte Liebig'sche Kaliapparat der organischen Chemie und dadurch der Agricultur und Physiologie geleistet hat. Die Titrirmethode ist noch in lebhafter Entwickelung. Jeder Tag bringt neue Bereicherungen, und jede neue gute Methode ist ein neuer Sinn, womit man chemisch wahrnehmen kann.

Titriren ist eigentlich ein Wägen ohne Wage, und dennoch sind alle Resultate im Sinne des Ausspruchs der Wage verständlich. In letzter Instanz bezieht sich Alles auf eine Wägung. Man macht jedoch nur

Digitized by Google

eine Wägung, wo man sonst viele zu machen hatte. Die Genauigkeit der einen Normalwägung ist in jedem mit der so bereiteten Flüssigkeit gemachten Versuche wiederholt. Mit einem Liter Probeflüssigkeit kann man mehrere hundert Analysen machen. Die Darstellung von zwei und mehr Liter Probeflüssigkeit erfordert aber nicht mehr Zeit und nicht mehr Wägungen als die von einem Liter. Man wägt also, wenn man Zeit und Musse hat, im Voraus, und gebraucht die Wägungen, wenn man untersucht.

Die Entscheidung über die Vollendung einer Operation wird auf sichtbare Erscheinungen gestützt. Es ist entweder die Veränderung einer Farbe, wie bei der Alkalimetrie, das Entstehen eines Niederschlags, wie bei der Cyanbestimmung, das Aufhören der Bildung eines Niederschlags, wie bei der Silber- und Chlorbestimmung, das Eintreten einer Farbe, wie beim Chamäleon minerale, der Jodbestimmung und ähnlichen. Diese Kriterien sind nicht alle gleich an Werth, und um so besser, je weniger sie eine Unsicherheit lassen und je stärker die Erscheinung bei einer kleinen Menge zugesetzter Flüssigkeit eintritt. Das Aufsuchen neuer brauchbarer Erscheinungen ist eine Aufgabe der mit diesen Arbeiten beschäftigten Chemiker.

Bei jeder Arbeit aber werden gewisse Werkzeuge gebraucht, mittelst deren man die titrirte Flüssigkeit in die zu untersuchende bringt. Da man hierbei immer eine Zersetzung bis an ihre Grenze führt, und nicht, wie in der gewöhnlichen Analyse, mit Ueberschüssen des Fällungsmittels arbeitet, so müssen diese Werkzeuge ein sehr bestimmtes tropfenweises Ausgiessen gestatten. Die verschiedenen dazu benutzten Instrumente werden zunächst betrachtet.

Die Büretten.

Von den verschiedenen in Anwendung gebrachten Büretten vereinigt die jetzt allgemein eingeführte Quetschhahnbürette die meisten Vorzüge.

Sie besteht aus einer möglichst cylindrischen Glasröhre, die in fünftel oder zehntel Cubikcentimeter getheilt ist. Ihr unteres Ende ist in eine angeschwellte Spitze ausgeblasen, um eine sichere Befestigung der Kautschukröhre zu gestatten (Fig. 1). Ueber diese Anschwellung ist eine vulkanisirte Kautschukröhre von 40 bis 45 mm Länge geschoben und nach Bedarf durch Bindfaden festgebunden. Ist die Anschwellung stark genug, so schliesst die Kautschukröhre auch ohne Verband. Man fühlt dies beim Darüberschieben, ob der Schluss so fest ist, dass sich die Kautschukröhre durch Handhabung des Quetschhahns nicht leicht abzieht. In das untere Ende der Kautschukröhre ist eine spitz ausgezogene dünne Glasröhre eingeschoben, welche leicht ohne Verband schliesst, da diese weder einen Zug noch Druck der Flüssigkeitssäule auszuhalten hat.

Digitized by Google

Die Kautschukröhre wird durch eine elastische Klemme oder einen Quetschhahn geschlossen.

Dieses kleine Werkzeug hat sich durch längeren Gebrauch als vollkommen zuverlässig und niemals versagend herausgestellt. Es wetteifert mit dem besten gläsernen Hahn im wasser- und luftdichten Schluss und kostet kaum den zwanzigsten Theil desselben. Der Quetschhahn wird aus hart gezogenem rundem Messingdraht dargestellt. Dieser ist 2 bis 3 mm dick.

Es wird zunächst der Draht, der in Fig. 2 u. 3 in natürlicher Dicke erscheint, in einen 20 bis 22 mm weiten Kreis gebogen, und die Enden in der Richtung des Halbmessers neben einander fortgeführt. Dieser Bogen wird auf einem glatten Amboss mit polirtem Hammer etwas platt geschlagen, um ihm in dieser Richtung einen flacheren Querschnitt und eine

Fig. 1.

Spitze der Bürette im Durchschnitt.

Fig. 2.

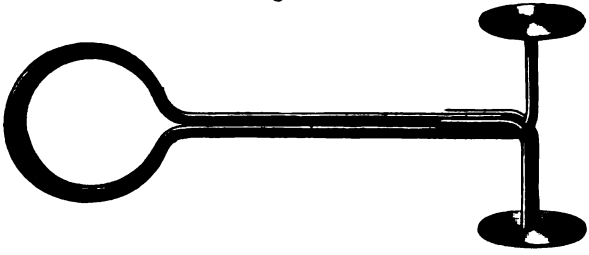


Fig. 3.

Quetschhahn in natürlicher Grösse.

grössere Elasticität zu geben. Das eine Ende wird in einem rechten Winkel umgebogen und an seiner Spitze mit einem angelötheten Griffplättchen versehen. Auf den anderen abgeschnittenen Theil werden zwei kleine Winkel desselben Drahtes aufgelöthet, auf welche das andere Griffplättchen gelöthet wird. Hierdurch wird der Druck der beiden Drahtschenkel ganz central. Im Zustande der Ruhe liegen beide Schenkel dicht auf einander, wie in Fig. 2. Sobald man aber die beiden Griffplättchen drückt, so öffnen sich die Schenkel, und die dazwischen geklemmte Kautschukröhre gestattet Durchfluss, wie in Fig. 3.

Die verbesserte Form des Quetschhahns, welche hier erscheint, unterscheidet sich von der älteren dadurch, dass sie einen engeren Bogen, längere Schenkel und sich weiter öffnende Griffe hat. Die Regulirung

Digitized by Google

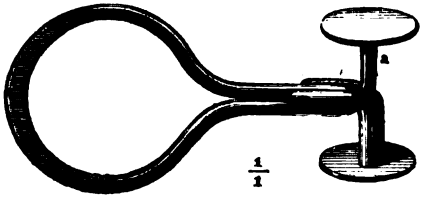
des Ausflusses ist durch den längeren Hebelarm schärfer, und der Druck durch den engeren Bogen stärker. Die Durchführung der Ausflussspitze findet dicht an dem Griffe statt, während sie früher vom Bogen aus geschehen musste [1]). Um die Quetschhähne gegen Rosten und Säuren zu schützen, werden sie erwärmt mit weissem Wachse bestrichen, welches daran schmilzt, und nach dem Erkalten mit Graphit eingerieben, bis sie glatt und glänzend erscheinen. Das Ankleben an die Kautschukröhre verhindert man durch ein umgewickeltes Stückchen Papier oder Leinwand. Das untere Ende der Bürette zeigt Fig. 4.

Fig. 4.

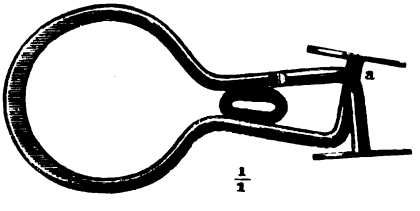
Quetschhahnbürette.

In Fig. 3 ist der Quetschhahn im Augenblick der Wirkung mit der dazwischen liegenden geöffneten elastischen Röhre im Durchschnitt dargestellt. Lässt man den Griff nach, so schliesst er sich durch seine Elasticität von selbst, und man hat niemals zu befürchten, dass die Röhre, wenn man sie nicht gebraucht, auch nur einen Tropfen Flüssigkeit ausrinnen lasse, wenn die Kautschukröhre nicht steif und der Draht an dem Quetschhahn stark genug ist. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug gegen den gläsernen Hahn, welcher leicht halbverschlossen zurückbleibt, oder mit aus dem Lager gehobener Lilie (Kern des Hahnes) undicht einsitzen kann. Die gläsernen Hähne zeigen leicht ein beständiges Rinnen,

[1]) Aus Dankbarkeit soll der älteren Form ein Platz in der Anmerkung gestattet werden.



Quetschhahn geschlossen.



Quetschhahn geöffnet.

Digitized by Google

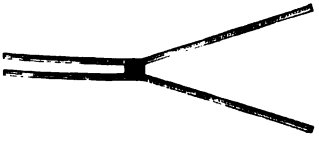
oder ein Ausblühen der gelösten Salze um den Kern des Hahnes in den ringförmigen Räumen. Wenn ein Glashahn mit Wasser geprüft ganz dicht schliesst, so findet das Ausblühen dennoch bei Chamäleon, Jodlösung, Oxalsäure und anderen statt. Diese Krystallisation dringt zwischen Kern und Hülse und hebt zuletzt den Kern, wodurch dann ein vollständiges Tropfen eintritt. Bei der Quetschhahnbürette kann die kleine Menge Flüssigkeit unterhalb der geklemmten Stelle durch Verdunstung sich concentriren und auch wohl krystallisiren. Es ist deshalb Regel bei einer längere Zeit nicht berührten Bürette durch einen kräftigen Druck auf den Quetschhahn diese kleine Menge Flüssigkeit vorab zu entfernen.

Man hat den Quetschhähnen verschiedene zum Theil sehr complicirte Constructionen gegeben. Es sind solche empfohlen worden, welche mittelst einer Schraube geschlossen werden. Diese Anordnung lässt zwar ein sehr sicheres Reguliren des Ausflusses zu, allein sie giebt nicht die Sicherheit des vollkommenen Schlusses bei etwas unachtsamem Handhaben. Schliesst man die Bürette mit der Schraube, so kann sie im ersten Augenblicke scheinbar geschlossen sein, nach längerer Zeit aber dennoch Tropfen ausfliessen lassen. Es ist hier nicht der Verlust der Flüssigkeit und die Beschmutzung der Tische im Auge gehalten, sondern der Verlust einer Analyse, da man bei vielen Analysen nicht in einem Zuge fortarbeiten kann, sondern in der Zwischenzeit erwärmen, absetzen lassen, filtriren muss. Hat nun die Bürette Tropfen fallen gelassen, so ist die Arbeit verloren. Es möchte deshalb immer eine solche Anordnung den Vorzug verdienen, die beim Verlassen der Bürette durch sich selbst einen vollkommenen Schluss gewährt.

Eine andere elastische Klammer, die auch eine sehr scharfe Regulirung des Ausflusses gestattet, ist in den Figuren 5 und 6 abgebildet.

Man kann sie aus flachen Thermometerröhren, aber noch stärker aus Horn anfertigen. Sie bestehen aus zwei in einen stumpfen Winkel gebogenen kantigen Hornstäbchen von 8 mm Breite und 5 mm Dicke.

Fig. 5.



Die Schenkel von der Biegung an sind 50 bis 55 mm lang, 8 bis 9 mm breit und 4 bis 5 mm dick. Man schiebt ein Stück einer vulkanisirten Kautschukröhre von 10 bis 12 mm Länge

Fig. 6.

Quetschhahn von Horn.

Digitized by Google

über zwei zusammengehaltene Schenkel, die an dieser Seite zugespitzt sind, bis auf die Mitte der Klammer; dann schiebt man die elastische Röhre der Bürette hinein, und vor diese nochmal einen Kautschukring von derselben Stärke.

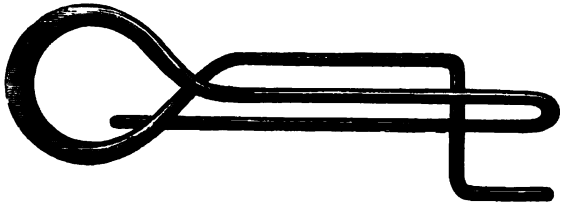
Die Röhre ist nun zusammengepresst und geschlossen und die beiden Schenkel klaffen um die Dicke der zusammengepressten Röhre. An die Stelle der Biegung der beiden Hornstäbchen schiebt man ein Stückchen Kork ein von der Dicke der zusammengepressten Kautschukröhre. Das giebt den festen Punkt der Bewegung ab.

Drückt man mit der Hand die aus einander gehenden Schenkel der Klemme zusammen, so öffnen sich die zusammengepressten und lassen Flüssigkeit ausfliessen. Diese Klemmen sind sehr exact in der Wirkung, weil man mit einem langen Hebelarm arbeitet, die Wirkung aber an einem kurzen stattfindet. Dagegen sind sie etwas empfindlicher in der Zurichtung und erfordern die Prüfung und Zurechtstellung durch den Arbeitenden, während die aus einem Stücke bestehenden Messingklemmen unter allen Umständen genau schliessen. Sind die Hornklemmen nicht stark genug gepresst, so lassen sie Flüssigkeit ausrinnen. Man kann durch einen zweiten oder stärkeren Kautschukring immer wieder den Schluss herstellen, allein man muss es selbst thun. Es ist deshalb vorgekommen, dass Chemiker ausdrücklich messingene Klemmen vorgezogen haben.

Eine andere Form dieser Klemme ist von Gintl[1]) angegeben worden. Sie besteht aus zwei Metallplättchen, die durch zwei Gummibänder aneinander gedrückt werden und durch zwei an Drähten befindliche Griffblättchen geöffnet werden. Es sind eine Mege Einschnitte, Löthungen und getrennte Theile daran, aber der Hauptnachtheil besteht darin, dass sich die Bürette ebenso weit öffnet, als der Druck lang ist, während bei der zuletzt beschriebenen Form durch die Länge der Hebelarme eine sehr sanfte Oeffnung des Gummischlauchs möglich ist.

Eine andere aus einem Stück Messingdraht ohne Löthung herge-

Fig. 7.



Klemme ohne Löthung.

stellte Klemme ist in Fig. 7 abgebildet. Hier drückt an einer Seite ein

[1]) Sitzungsber. der k. k. Akademie; Fresenius, Zeitschrift 6, 437.

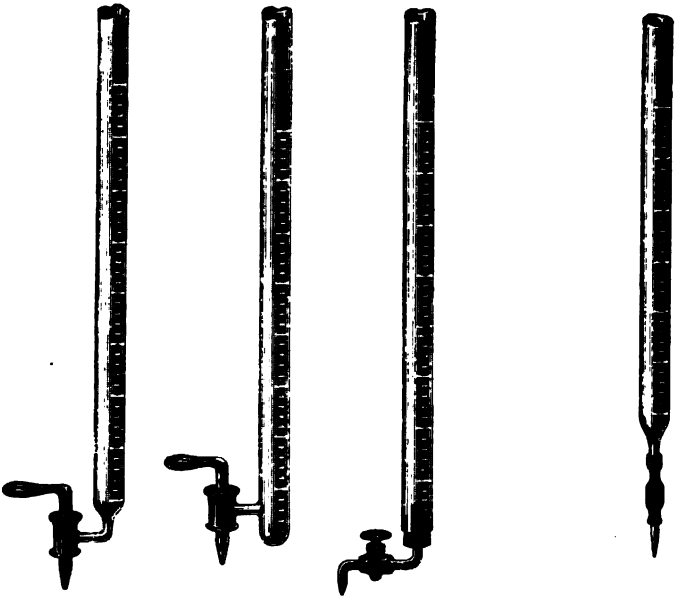
Digitized by Google

Draht, an der anderen zwei Drähte, wodurch die Ausflussröhre der Bürette leicht eine schiefe unbequeme Stellung erhält. Man vermeidet dies, wenn man zwei gleich hohe und breite Metallplättchen an die federnden Drähte anlöthet.

Bei allen Arten elastischer Klemmen ist es zweckmässig, das Kautschukröhrchen aussen mit einem Streifen Papier zu umhüllen, so dass die Klemme das Kautschuk nicht unmittelbar berührt. Ohne diese Vorsicht klebt dasselbe zuletzt so fest an der Klemme, dass man sie, ohne das Kautschuk zu zerreissen, nicht abnehmen kann. Besonders ist diesem Uebelstande das schwarze Kautschuk unterworfen, was sich zu diesem Zwecke nicht eignet, da es auch im Inneren zusammenklebt. Man soll überhaupt nur das weisse vulkanisirte anwenden.

Vielfach angewendet sind die Büretten mit gläsernem Hahn, deren untere Enden in den Figuren 8 und 9 abgebildet sind. Der Hahn selbst

Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.



Glashahnbüretten. Glasstabklemme.

ist hohl und hat eine seitliche Oeffnung, die bei einer bestimmten Stellung der Lilie mit der Ausflussröhre zusammenfällt und das Ausfliessen gestattet. Diese Büretten können für alle Flüssigkeiten, selbst Chamäleon und Jodlösung, verwendet werden. Der untere Sack bei Fig. 9 dient dazu, etwaige Absätze aufzunehmen. Diese Büretten sind ziemlich theuer und zerbrechlich, und wenn der Hahn zerbricht, ist auch die Röhre verloren und umgekehrt. Wenn man auf die Anwendung bei Chamäleon und Jodlösung verzichtet, kann man die Hahnbürette aus zwei Stücken

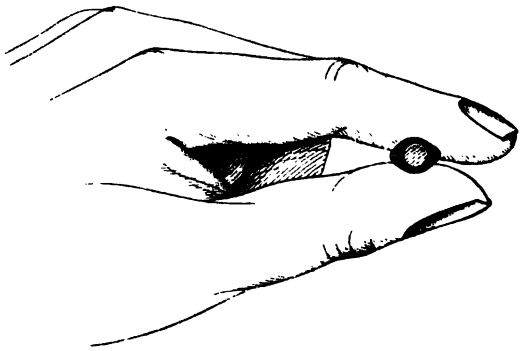
Digitized by Google

zusammensetzen (Fig. 10 a. v. S.), und dadurch eine Röhre, deren Hahn zerbrochen ging, wieder nutzbar machen. Gläserne Hähne inmitten einer Glasröhre kann man in Apparatenhandlungen billig haben. Man zieht vor der Lampe das eine Ende in eine Spitze aus und biegt in einem rechten Winkel um, das andere Ende biegt man in der entgegengesetzten Richtung aufwärts. Mittelst dieses zweiten Endes befestigt man den Hahn mit einem Kautschukstopfen an die Bürette, die oben und unten offen ist. Eine durch Unfall am unteren Ende verletzte Bürette kann auf diese Weise wieder brauchbar gemacht werden.

In Bequemlichkeit des Gebrauches stehen die Glashahnbüretten jenen mit Quetschhahn bedeutend nach. Beim Drehen des Glashahnes fühlt man nicht, ob die Flüssigkeit bald kommen werde, sondern muss die Spitze beständig mit dem Auge beobachten, und es kommt leicht ein Guss, wo man nur einen Tropfen will. Die Glashähne sind die Zuflucht der Ungeschickten.

Die einfachste Schlussvorrichtung einer Bürette wird durch ein Stück eines Glasstabes hervorgebracht. Die Länge dieses massiven Glasstäbchens ist nicht grösser als die Breite eines Fingers, also etwa 8 mm. Man schiebt dasselbe mitten in die Kautschukröhre, welche an dem unteren Ende der Bürette übergezogen ist, und darunter befindet sich noch das Ausflussröhrchen (Fig. 11). Wenn man von aussen diese Stelle mit Zeigefinger und Daumen drückt, so bilden sich neben dem Glasstäbchen (Fig. 12) eine oder zwei Oeffnungen, durch welche die Flüssigkeit abfliessen kann. Diese sehr einfache Vorrichtung hat noch nebenbei den Vortheil, dass man die Bürette aus dem Gestell oder der Etagère herausheben kann, ohne sie zu entleeren. Ehe man diese Bürette mit Flüssigkeiten füllt, prüft man sie mit Wasser, ob sie bei voller Füllung nicht von selbst auslaufen lässt und beim Quetschen dem Zwecke entsprechend arbeitet.

Fig. 12.



Glasstabklemme.

Die Aufstellung einer einzelnen Bürette kann in vielerlei Weisen geschehen. Es ist nothwendig, dass man die Bürette nach der Grösse der unterzustellenden Gefässe etwas erhöhen und senken könne.

Im Nothfalle kann man sich eines hölzernen Retortenhalters bedienen.

Eine ganz bequeme Befestigung der Bürette ist die hangende (Fig. 13).

Digitized by Google

Man schiebt ein flaches und ziemlich dickes Stück Kork über den oberen von der Theilung freien Raum der Bürette so gedrängt auf, dass sie durch ihr eigenes Gewicht nicht herausfallen kann, sich aber dennoch leicht höher und tiefer stellen lässt. Mit diesem Korkstücke hängt man die Bürette in ein weites Loch eines Filterträgers, welches aber den Kork nicht durchgehen lässt. Die Bürette schwebt nun mit ihrem unteren Ende ganz frei und gestattet die Untersetzung eines beliebig hohen Gefässes. Um die Bürette leicht gegen eine andere wechseln zu können, ohne sie auszuleeren oder den Quetschhahn abzumachen, schneidet man das Loch im Filterträger an der Seite auf und versperrt diese Oeffnung durch einen Haken aus Messingdraht, der sich um einen Stift dreht, und auf der anderen Seite des Einschnitts ebenfalls über einen Stift sich klemmt. Dadurch ist ein zufälliges Herausfallen der Bürette verhindert, und durch Aufhebung des Hakens macht man die Oeffnung frei, um die Bürette herauszuheben.

Fig. 13.

Hängende Bürette.

Eine recht zweckmässige Aufstellung zweier Büretten ist in Fig. 14 (a. f. S.) dargestellt. Sie bedarf kaum einer näheren Beschreibung. Die federnden Retortenhalter werden durch hölzerne Schrauben an einander gedrückt. Ganz nahe an ihrem Ende sind sie mit aufgeleimten Korkscheiben versehen, in welche eine senkrechte Rinne mit einem scharfen Messer eingeschnitten ist. Diese Rinne soll nicht rund sein, sondern einen rechten Winkel bilden, woran sich Röhren von sehr ungleicher Dicke mit gleicher Sicherheit festklemmen lassen, während dünne Röhren in einer weiten runden Rinne immer

Digitized by Google

schlottern. Die ganze Theilung auf der Röhre ist bei dieser Aufstellung frei und sichtbar.

Wenn die Bürette von einem Versuche zum anderen mit Flüssigkeit gefüllt stehen bleiben soll, so muss man sie von oben verschliessen, um Verdunstung zu verhüten. Da jedoch die Korke nicht auf verschiedene Röhren passen und wegen ihrer Capillarität nicht verwechselt werden dürfen, dieselben auch zum Aufsetzen und Abnehmen zweier Hände benöthigt sind, die eine um die Röhre festzuhalten, so hat man es für bequem gefunden, die Büretten mit übergeschobenen weiteren Glasröhren, die mit einem Stücke eines Korkes geschlossen sind oder mit kleinen unten seitwärts gebogenen Glastrichtern zu schliessen.

Fig. 14.

Bürettenklemme.

Auch kann man zugeblasene Probirröhren über den oberen Theil der Bürette schieben, welche wegen ihrer Durchsichtigkeit das Ablesen gestatten.

Wenn man sich viel mit Maassanalysen beschäftigt und mancherlei Untersuchungen vornimmt, so ist das Wechseln der Büretten, um von einer Arbeit zu einer anderen überzugehen, eine mühsame Sache. Das Reinigen und Ausschwenken der Bürette mit der neuen Flüssigkeit ist unerlässlich. Man kommt deshalb von selbst zur Anwendung mehrerer Büretten, die dann längere Zeit für dieselbe Flüssigkeit bestimmt bleiben. Das Aufstellen vieler Stative ist aber hinderlich und raubt nutzbaren Raum. Viele Versuche werden mit zwei Flüssigkeiten ausgeführt, von denen man die Büretten dicht neben einander haben möchte.

Digitized by Google

Um alles dies zu vereinigen, und die Büretten gegen Zufälligkeiten zu schützen, kann man sie in einer drehbaren Etagère vereinigen.

Eine solche ist in Fig. 15 abgebildet. Auf einem starken Brette von Nussbaumholz, oder eleganter und sauberer auf einer runden Scheibe

Fig. 15.

Büretten-Etagère.

Fig. 16.

Dieselbe im senkrechten Schnitt.

von Porzellan von 290 mm Durchmesser und 12 mm Dicke mit drei kleinen Stollen am Rande zum sicheren Aufsitzen, ist eine runde eiserne oder messingene Stange mit Ansatzscheibe und Schraubenmutter von unten befestigt.

Digitized by Google

Auf dieser Stange gleitet ein aus zwei horizontalen Scheiben mit dazwischen befestigtem hölzernen Rohr bestehendes Gestell. Das Rohr ist weiter durchbohrt, als die eiserne Stange dick ist, damit durch Werfen des Holzes keine Klemmungen entstehen. Nur die Endscheiben haben genau die auf die Stange passenden Oeffnungen, wodurch sich das Gestell leicht und ohne zu schlottern um die centrale Stange drehen lässt. Alle die Einzelnheiten erhellen aus Fig. 16, sowie die durch eine Stellschraube zu befestigende Kugel, welche sich höher und tiefer stellen lässt und worauf das Gestell sich dreht.

Die Büretten sind durch nahe an den Rand der beiden Scheiben gebohrte passende Löcher durchgesteckt und jene in der oberen Scheibe aufgesägt, um die Theilung der Röhre überall sehen zu können. Der freie Raum der beiden Scheiben wird zum Daraufiegen nöthiger Kleinigkeiten, eines Trichters zum Eingiessen (oben), eines Stückchens Talg, Ablesepapiers, Bleistifts und dergleichen benutzt. Stellt man dies Gestell an den Rand des Arbeitstisches, so kann man, ohne seinen Platz zu wechseln, alle Büretten zur Anwendung bringen, indem man die Scheiben so lange dreht, bis die rechte Bürette vorn steht. Da man zu vielen Arbeiten zwei Flüssigkeiten, also auch zwei Büretten gebraucht, wie z. B. Oxalsäure und Aetznatron, Uranlösung und Phosphorsalz, so bringt man die zusammengehörenden Flüssigkeiten in zwei neben einander stehende Büretten. In jedem Falle muss man aber die Büretten durch angesteckte Etiquetten genau bezeichnen, ohne welches eine heillose Verwirrung entstehen kann.

Beim Gebrauche beginnt man damit, die Büretten bis an die 0-Marke zu füllen. Dies geschieht, indem man sie bis über die Marke anfüllt und bis 0 ablaufen lässt, weil nur auf diese Weise die Oberfläche der Flüssigkeit dieselbe Gestalt annimmt, die sie nach Beendigung der Arbeit hat. Das Ablesen findet dann unter ganz gleichen Verhältnissen Statt. Die zu viel eingelassene Flüssigkeit lässt man in die Flasche zurücklaufen, wobei man diese in der linken Hand seitlich am Tische gegen die Ausflussöffnung neigt, und mit der rechten Hand den Quetschhahn etwas nach vorn herüberführt. Das Auge ist der Theilung gegenüber, während die Hände unbeobachtet bleiben. Sobald der Flüssigkeitsmeniscus den 0-Punkt erreicht hat, setzt man sich an den Tisch und beginnt die Arbeit. Ist die erste Flüssigkeit abgemacht, so führt man das Gestell herum, bis die andere Bürette ankommt, und vollendet die Arbeit.

Es soll Regel sein, Alles sogleich aufzuschreiben, und zwar mit so vielen Worten, als nachher zum Verständniss der Operation nöthig ist zu wissen. Will man die Bürette nicht frisch füllen, so muss man ihren Stand genau notiren, wobei es zweckmässig ist, sie auf den nächsten ganzen Cubikcentimeter ablaufen zu lassen. Man notirt also beispielsweise: Normalsalzsäure steht 22 cbcm.

Beim Eingiessen der Probeflüssigkeiten ist es wichtig, dass keine Blasen und Schaum entstehen, was namentlich bei alkalischen Flüssig-

Digitized by Google

keiten und Chamäleon leicht geschieht. Man vermeidet dies, indem man an kleinen Trichtern die untere Ausflussöffnung seitlich biegt (Fig. 17), wodurch die Flüssigkeit an der Röhre hinabrinnt und ohne Blasen ankommt.

Fig. 17.

Bürette mit Trichter.

Man hat noch viele Versuche gemacht, den Büretten andere Formen und Auslassvorrichtungen zu geben. So werden noch vielfach Büretten mit gläsernen Hähnen angefertigt, die entweder in der gerade verlängerten Bürette mit horizontaler Lilie sitzen, oder in der gekröpften Bürette mit senkrechter Lilie (siehe oben Fig. 8 und 9). Die erste Art der Büretten ist vollständig zu verwerfen, denn der Hahn hat von selbst ein Bestreben aus seiner conischen Oeffnung hervorzutreten und dies wird durch den Druck der Flüssigkeit noch vermehrt. Beim Drehen des Hahnes muss man denselben immer gegen die Bürette andrücken, was leicht vergessen wird, und sich durch Hervorquellen von Flüssigkeit jedesmal bestraft. Bei der gekröpften Bürette sitzt der Hahn mit seinem Gewichte in der Höhlung und tritt nicht leicht heraus, weil die ihn führende Hand ebenfalls etwas auf ihm lastet. Der Hauptnachtheil der Hähne besteht darin, dass man am blossen Bewegen des Hahns nicht fühlt, ob die Flüssigkeit rinnt, sondern dies erst mit dem Auge suchen muss, während bei der elastischen Klemme das Gefühl diese Sicherheit giebt. Letztere schliesst sich von selbst, wenn man sie loslässt, dagegen der Hahn muss durch richtiges Stellen und Aufdrücken geschlossen werden, und es kann sehr leicht durch Nachrinnen eines unvollständig geschlossenen Hahnes eine Analyse verloren gehen. Hähne schliessen um so besser, je cylindrischer ihre Lilien sind; allein um so schneller drücken sie sich bei dem Gebrauch durch und es kann die Bohrung bald unterhalb des durchgehenden Kanales kommen. Eine andere Form von Büretten sind die Stopfbüretten, in denen ein massiver Glasstab von oben eingesetzt und hervorragend unten in die Bürette eingeschliffen ist. Durch Lüften dieses Stopfens wird die Flüssigkeit zum Auslaufen gebracht. Es ist dies von allen Einrichtungen die schlechteste, denn sie nöthigt den Arbeitenden mit der rechten Hand oben in der Luft zu schaffen, während er unten Acht geben soll. Der sehr lange Hebel dieses Stopfens hat oben in der Bürette einen gewissen Spielraum in der ganzen Runde und soll doch unten geschlossen bleiben. Setzen sich feste Körper ab, so kann durch die Gewalt des Stopfens die Bürette unten gesprengt werden. Oben verhindert der durchgehende Glasstab das Eingiessen der Flüssigkeit und das Schliessen der Bürette gegen Verdunstung, und will man durch einen durchbohrten Kork die Bahn des Stopfens beschränken und die Verdunstung verhüten, so hat man beim Nachfüllen die sehr künstliche Operation zu leisten, den Kork ohne den Glasstab zu heben. Wenn überhaupt *simplex veri sigillum* ist, so

Digitized by Google

weiss ich nicht, was man der Quetschhahn- oder Glasstabbürette von den Figuren 11 u. 12 noch abnehmen könnte, um sie noch einfacher zu machen.

Es ist nun noch Einiges über das Ablesen zu sagen. Dasselbe geschieht immer unter denselben Verhältnissen, d. h. bei dem ersten Einstellen auf 0 und bei dem Ablesen nach dem Versuche in ganz gleicher Weise. Bekanntlich steigt die Flüssigkeit in Gefässen, deren Wände davon benetzt werden, durch Anziehung an diese Wände seitlich in die Höhe. Da nun die hier anzuwendenden Röhren immer enge sind, so erstreckt sich der Einfluss dieser Anziehung über die ganze Oberfläche der Flüssigkeit, und kein Theil derselben stellt eine gerade Ebene vor, sondern die ganze Fläche bildet eine nach unten gebogene concave Fläche. Von dieser Fläche kann man nur mit Bestimmtheit den untersten Punkt messen. Es spiegelt sich aber die obere Fläche, je nach der Natur der umgebenden Gegenstände und des einfallenden Lichtes sehr mannigfaltig, so dass man sich in jedem Zimmer eine Stellung des Apparates und seiner Person aussuchen muss, in welcher das Ablesen mit der grössten Schärfe geschieht. Es werden deshalb auch Abbildungen der Erscheinung nicht an jedem Orte richtig erscheinen.

Betrachtet man eine mit Wasser zum Theil gefüllte, äusserlich etwa 17 mm weite Glasröhre an der Stelle, wo das Wasser endigt, so erscheint sie etwa wie Fig. 18. Es erscheinen zwei concave Linien, welche durch Sehnen oben geschlossen sind. Alles ist ziemlich trüb und undeutlich.

Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20.

$\frac{1}{1}$

Ablesen gegen Dunkel.

$\frac{1}{1}$

Ablesen gegen Hell.

$\frac{1}{1}$

Ablesen gegen nahes Papier.

Betrachtet man dieselbe Röhre gegen eine hellbeleuchtete Wand, so erscheint sie wie in Fig. 19. Die beiden concaven Linien schliessen einen dunkeln Raum ein, der oben mit einer lichten Sehne gedeckt ist. Die dunklen Objecte hinter dem Glase spiegeln sich in dem leeren Theile der Röhre auf dem entgegengesetzten Theile besser als in dem mit Wasser gefüllten. Der tiefste Punkt des Spiegels erscheint dunkel gegen hell; da man aber nicht überall eine hell beleuchtete Wand vor sich haben kann, so ist es zweckmässig, sich davon unabhängig zu machen. Hält

Digitized by Google

man ein weisses Blatt Papier in guter Beleuchtung hinter eine halbgefüllte Glasröhre, so erscheint sie wie in Fig. 20. Die mit der Sehne gedeckten Bogen erscheinen weiss, und das Band dazwischen dunkel.

Klebt man dagegen ein Stück schwarzes Glanzpapier auf ein anderes Stück recht weisses Zeichenpapier, und führt die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiss, das Schwarze unten, bis gegen 2 oder 3 mm Entfernung von dem untersten Punkte der Oberfläche, so spiegelt sich diese

Fig. 21.

Ablesen mit Reflex.

Fig. 22.

Erdmann's Schwimmer.

Oberfläche kohlschwarz gegen den weissen Hintergrund und man hat das schärfste Ablesen (Fig. 21). Hält man das schwarze Papier oben, und die Grenze an dieselbe Stelle, so erscheint die Oberfläche weiss gegen den schwarzen Hintergrund. Die erste Ablesungsart ist jedoch bequemer und schärfer. Man hält sich einige so zubereitete Ablesepapiere zur Hand, um immer damit abzulesen, oder man streift das Papier mit zwei Scheerenschnitten über die Röhre, wo es in jeder Lage stehen bleibt. Die dadurch erlangte Schärfe lässt nichts zu wünschen übrig. Sie geht weiter als die Erkennung der Reaction, und leistet deshalb Alles, was man von der Methode verlangen kann.

Das hier vom Ablesen Gesagte gilt von allen Arten Büretten und Pipetten.

Erdmann hat zur sicheren Beobachtung des Standes der Flüssigkeiten in den Büretten einen Schwimmer angegeben (Fig. 22). Es ist gleichsam ein kleines Aräometer, welches nur eine zirkelförmige Marke in der Mitte des weiten Theiles der Spindel hat. Eine wesentliche Bedingung besteht darin, dass der Schwimmer ganz vertical schwimmt, also seinen Schwerpunkt in der geometrischen Verticalaxe hat. Diese kleinen

Digitized by Google

Spindelchen sind nicht ganz leicht anzufertigen. Der Strich muss äusserst zart sein. Beim Gebrauch lässt man den Schwimmer ein- für allemal in der für ihn bestimmten Bürette. Beim Ablesen beachtet man gar nicht den Stand der Flüssigkeit, sondern nur die ringförmige Marke. Die Bürette steht auf 0, wenn der Ring bei 0 steht, in welchem Falle die Flüssigkeit noch ziemlich über 0 steht. Da dies für alle Lagen des Schwimmers gleich bleibt, so ist die Ablesung richtig. Die Schwimmer sind mit Sicherheit nur bei sehr calibrischen Büretten zu gebrauchen: sind die Büretten conisch, so stimmen seine Anzeigen in dem engen und weiten Theile der Röhre nicht mit den directen Ablesungen ohne Schwimmer. Bei engen Röhren ist er entbehrlich, bei weiten leistet er aber wesentliche Dienste.

Diese Schwimmer werden meistens bald durch Oxydation des Quecksilbers im Innern mit einer grauen oder gelben Schicht belegt und dadurch undurchsichtig, in welchem Falle sie unbrauchbar sind, da man nicht mehr den hinteren Theil des Kreisstriches sehen kann. Luftleer kann man sie nicht darstellen und schliessen. Nachdem ich viele Dutzende aus diesem Grunde wegwerfen musste, habe ich auf ihren Gebrauch verzichtet.

Ab- und Zuflussbüretten.

Bei technischen Operationen, wie bei der Sodafabrikation, in Essigfabriken, in den Controlebureaus der Münzen, bei den landwirthschaftlichen Versuchsstationen und in vielen anderen Fällen wiederholen sich Arbeiten derselben Art unzählige Mal, und es werden meistens nur wenige Titrirflüssigkeiten und Büretten angewendet. In diesen Fällen bietet es eine grosse Bequemlichkeit dar und sichert nöthigenfalls den Vorsteher der Anstalt gegen freiwillige Veränderungen der Titrirflüssigkeit, wenn man sich der sogenannten Ab- und Zuflussbüretten bedient. Es ist dies eine einzelne Bürette, welche mit dem höher stehenden Vorrathsgefässe der titrirten Flüssigkeit in der Art in Verbindung steht, dass sich die Bürette durch das blosse Drücken eines Quetschhahns von selbst von unten nach oben füllt. Es ist wesentlich, dass dies Einfüllen nicht von oben durch einen Trichter geschehe, indem hierbei die Flüssigkeit bei dem Herabrinnen an den Wänden der Bürette reichlich mit Luft in Berührung kommt, wobei sie Veränderungen durch Verdunstung und Oxydation erleiden kann, und auch leicht Blasen wirft. Bei dem Einfüllen von unten steigt die Flüssigkeit mit ebener Oberfläche in die Höhe, die neu hinzukommende Flüssigkeit berührt die Luft gar nicht und der leere Theil der Bürette befindet sich immer im gleichen Zustande von Benetzung. Man kann jede Auslaufbürette zu diesem Zwecke durch die hinzukommende Einrichtung umwandeln. Die getrennten Theile aus

Digitized by Google

Glas sind in Fig. 23 und in ihrer Vereinigung durch Kautschukröhrchen in Fig. 24, beide in etwas verkleinertem Maassstabe, dargestellt. Zwischen

Fig. 23. Fig. 24.

Ab- und Zuflussbüretten.

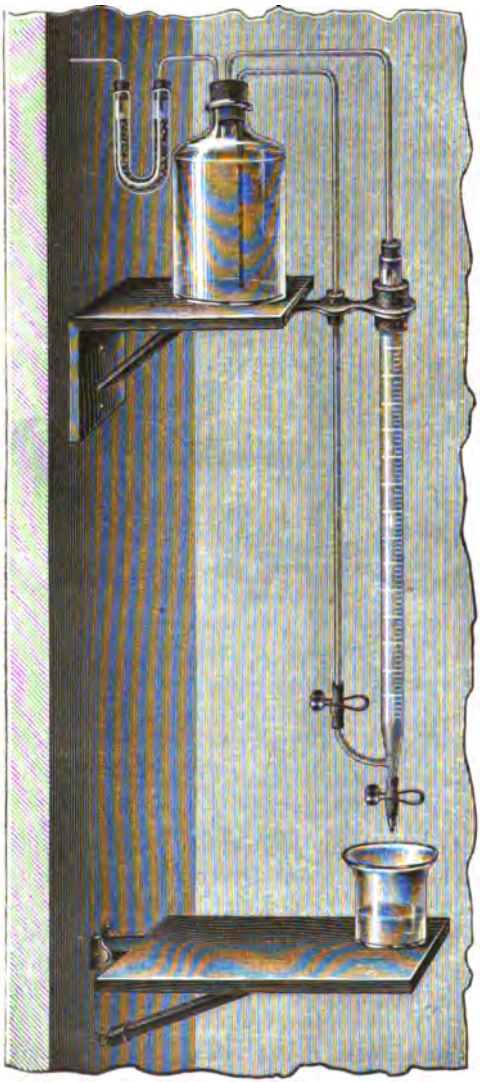
die Bürette und ihre Ausflussröhre wird ein kleines Röhrchen aus Glas *a*, welches in der Mitte einen rechtwinkligen Ansatz derselben Dicke hat, eingeschaltet und alle drei Theile durch zwei Kautschukröhrchen verbunden. Auf den seitlichen Ansatz der Röhre *a* wird eine lange Kautschukröhre aufgeschoben, welche die Vorrichtung mit dem Vorrathsgefässe verbindet. Die beiden Quetschhähne werden wie in Fig. 24 angebracht.

Das Vorrathsgefäss steht mit seinem Boden etwas höher als das oberste Ende der Bürette, Fig. 25 (a. f. S.). Es ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen drei Bohrungen gehen. Eine derselben, durch eine bis auf den Boden gehende Glasröhre geschlossen, steht mit der Kautschukröhre in Verbindung, welche sich an den seitlichen Theil des

Digitized by Google

Zwischenröhrchens *a* in Fig. 23 anschliesst. Ist diese Röhre einmal mit Flüssigkeit gefüllt, so wirkt sie wie ein Heber, welcher die Vorrathsflasche ganz ausleeren würde, wenn nicht der Quetschhahn es hinderte.

Fig. 25.



Aufstellung der Ab- und Zuflussbürette.

Die zweite Bohrung setzt den leeren Raum der Flasche mit dem leeren Raume der Bürette in Verbindung, und die dritte Bohrung enthält eine Kugelröhre oder U-förmig gebogene Röhre, durch welche Luft in die Flasche eindringt, wenn die Bürette ausgeleert wird. Diese Kugelröhre kann mit einer passenden Flüssigkeit gefüllt werden, je nach dem Inhalt der Flasche, z. B. mit Aetznatron, wenn die Bürette Normalkali oder Schwefelnatrium enthält. Die zweite Verbindung des leeren Raumes der Bürette und Flasche kann man auch entbehren, und die Bürette mit einer Steinkugel oder Natronkalkröhre schliessen, wenn Normalkali darin enthalten ist.

Wenn die Vorrathsflasche einen Tubulus nahe am Boden hat, so benutzt man diesen zum Ausfliessen, in welchem Falle der die Flasche schliessende Kork nur die Kugelröhre enthält. Der Gebrauch dieser Vorrichtung ist ungemein bequem und zeitersparend. Drückt man den Quetschhahn an der langen Kautschukröhre, so füllt sich die Bürette. Man lässt bis etwas über Null einlaufen und dann mittelst des Quetschhahns unter der Bürette concav bis an 0 auslaufen. Nun kommt der Versuch selbst, wobei man den unteren Quetschhahn gebraucht. Man muss sich überzeugen, dass alle Quetschhähne vollkommen schliessen,

Digitized by Google

und dass die Flüssigkeit bei fast ausgeleerter Bürette nicht von selbst steigt, oder der untere Hahn tröpfelt.

Die Vorrathsflasche kann man in einem verschlossenen Schranke aufstellen, wodurch neben der grösseren Gleichmässigkeit der Temperatur auch die Sicherheit gegeben ist, dass die Titrirflüssigkeit nicht verändert werden kann.

Eine andere sehr handliche Form der Nachfüllbürette ist in Fig. 26 abgebildet, welche zugleich den Vorzug hat, sich immer genau bis an den Nullstrich zu füllen. Die titrirte Flüssigkeit, bei der die Kohlensäure des Athems ohne Nachtheil ist, befindet sich in einer daneben aufgestellten Flasche, deren höchster Punkt der Füllung noch etwas tiefer ist, als der Nullpunkt der Bürette. Ein Kautschukstopfen mit zwei Löchern führt zwei Röhren; die eine geht bis auf den Boden der Flasche und steht auf der anderen Seite durch ein Kautschukrohr mit der Bürette in Verbindung, durch die zweite Oeffnung geht eine Blaseröhre mit Kautschukschlauch und gläserner Spitze. Der Korkstopfen, welcher die Bürette schliesst, hat einen schmalen Schnitt der Länge nach, durch welchen die Luft der Bürette entweichen kann. Bläst man in diese Röhre, so steigt die Flüssigkeit in die Bürette über, rinnt an derselben seitlich herunter und füllt sie bis über die Marke. Lässt man nun den Blaseschlauch fahren, so wirkt die auf den Boden der Flasche gehende Röhre als Heber und zieht aus der Bürette diejenige Flüssigkeit weg, welche über 0 steht. Durch Verschieben der in dem Kork der Bürette steckenden umgebogenen Glasröhre kann man diesen Punkt ein- für allemal feststellen.

Fig. 26.

Nachfüllbürette.

Digitized by Google

Gay-Lussac's Bürette.

Das verbreitetste Instrument, welches zu Titriroperationen gebraucht wurde und noch hier und dort gebraucht wird, ist Gay-Lussac's Bürette, in der ursprünglichen, von ihrem berühmten Erfinder herrührenden Gestalt. Sie ist in Fig. 27 in ihrer halben natürlichen Grösse abgebildet.

Fig. 27.

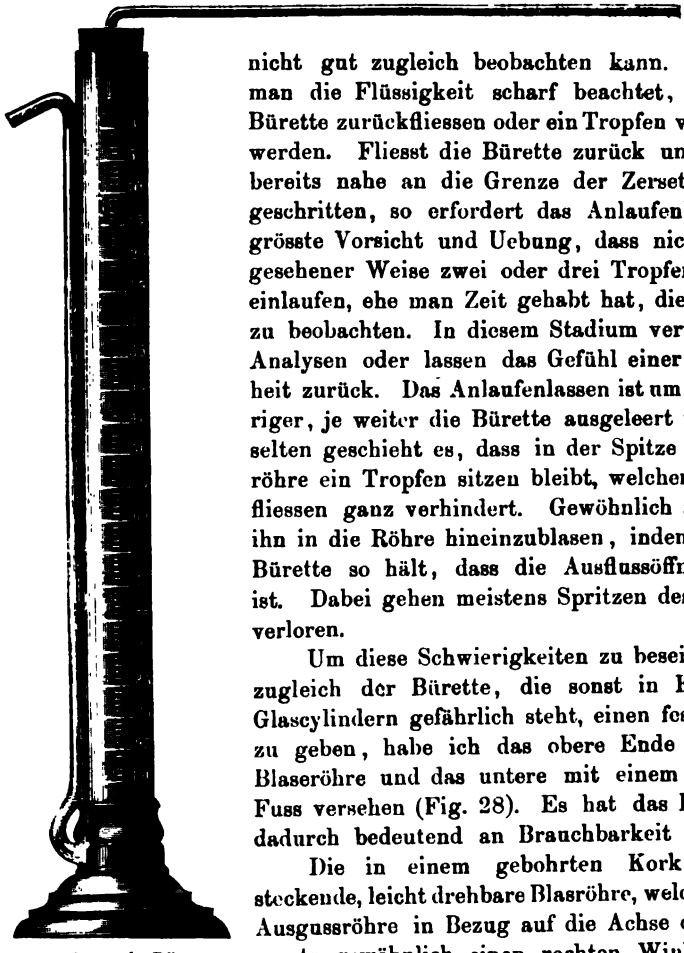
Gay-Lussac's Bürette.

Sie besteht aus einer weiteren graduirten Röhre und einer engeren am Boden damit vereinigten dünneren Ausgussröhre. Der Anfangspunkt der Zahlen liegt noch tiefer als die Ausgussöffnung der engen Röhre. Die Flüssigkeit stellt sich in dem engen Rohre immer höher als in dem weiten durch die Wirkung der Capillarität. Es wird darauf nicht geachtet und nur im weiten Rohre abgelesen, weil in demselben Sinne die Graduirung gemacht ist. Oben schiebt man vorsichtig zwischen die enge und weite Röhre ein passend ausgeschnittenes Stückchen Korkholz, um die Wirkung des Druckes der Hand auf die mit einem langen Hebelarme wirkende engere Röhre aufzuheben. Zweckmässig thut man das auch in der Mitte, wo der Daumen die engere Röhre drückt, wenn sie nicht auf der ganzen Länge dicht anliegt, was auch häufig geschieht. Die Bürette wird bis an den Nullstrich mit der Probeflüssigkeit gefüllt, was die erste Schwierigkeit ist. Man hält die Bürette in der linken Hand, und giesst aus der in der rechten Hand gehaltenen Flasche hinein. Durch mehrmaliges Ausgiessen und Wiedereingiessen entfernt man das Zuviel und giebt das Zuwenig zu, bis das Einstehen stattfindet. Mit einer kleinen Hülfspipette kommt man schneller zum Ziele, hat aber noch ein zweites Gefäss beschmutzt. Vielleicht ist es das Kürzeste, die Flüssigkeit aus einer genügend weiten Pipette zu füllen. Da diese Büretten meist nur 22 bis 25 cbcm fassen, und auch nicht wohl mehr fassen können, wenn sie nicht zu dick werden und die Striche zu dicht kommen sollen, oder wenn sie nicht zu lang und dadurch unhandlich werden sollen, so ist das mehrmalige Wiederholen des Vollfüllens bei derselben Operation eine Mühe, für welche man kein Aequivalent hat. Man fasst die strichvolle Bürette in die rechte Hand in der Mitte ihrer Länge und neigt sie gegen das Glas, worin die zu prüfende Substanz ist. Man sieht nun bald die Flüssigkeit in dem engen Rohre wegen der Capillarität der engen Röhre höher steigen, den Gipfel der Ausgussröhre übersteigen

Digitized by Google

und mit Beschleunigung in die Spitze eilen und ausfliessen. Die ersten Tropfen fallen meist rasch hinter einander. Indem man mit der linken Hand das Glas schwenkt, fährt man fort, mit der rechten Hand die Bürette zu neigen und Tropfen einfliessen zu lassen. Ein nicht zu vermeidender Uebelstand ist es, dass man die Flüssigkeit und die Bürette

Fig. 28.



Gay-Lussac's Bürette mit Fuss und Blaserohr.

nicht gut zugleich beobachten kann. Während man die Flüssigkeit scharf beachtet, kann die Bürette zurückfliessen oder ein Tropfen verschüttet werden. Fliesst die Bürette zurück und man ist bereits nahe an die Grenze der Zersetzung vorgeschritten, so erfordert das Anlaufenlassen die grösste Vorsicht und Uebung, dass nicht unvorgesehener Weise zwei oder drei Tropfen zugleich einlaufen, ehe man Zeit gehabt hat, die Wirkung zu beobachten. In diesem Stadium verunglücken Analysen oder lassen das Gefühl einer Unsicherheit zurück. Das Anlaufenlassen ist um so schwieriger, je weiter die Bürette ausgeleert ist. Nicht selten geschieht es, dass in der Spitze der Giessröhre ein Tropfen sitzen bleibt, welcher das Ausfliessen ganz verhindert. Gewöhnlich sucht man ihn in die Röhre hineinzublasen, indem man die Bürette so hält, dass die Ausflussöffnung oben ist. Dabei gehen meistens Spritzen des Tropfens verloren.

Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und zugleich der Bürette, die sonst in Ecken und Glascylindern gefährlich steht, einen festen Stand zu geben, habe ich das obere Ende mit einer Blaseröhre und das untere mit einem hölzernen Fuss versehen (Fig. 28). Es hat das Instrument dadurch bedeutend an Brauchbarkeit gewonnen.

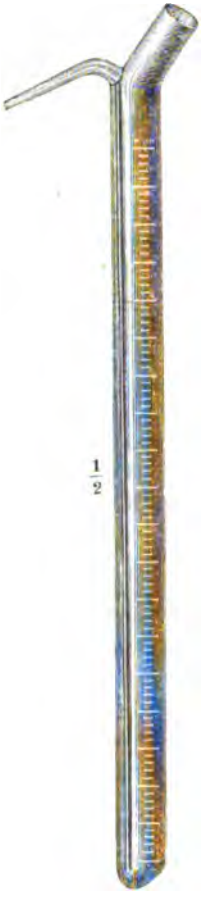
Die in einem gebohrten Kork luftdicht steckende, leicht drehbare Blasröhre, welche mit der Ausgussröhre in Bezug auf die Achse des Instruments gewöhnlich einen rechten Winkel bildet, hat eine Länge von 250 mm. Man kann sie während des Versuchs bequem im Munde halten, und das Auslaufen der Tropfen reguliren, auch durch Blasen einen vollen Strahl ausfliessen lassen. Durch schwaches Ansaugen bringt man den in der Ausflussspitze hängenden Tropfen, welcher die Beweglichkeit der Säule in der engen Röhre hindert, zurück in diese Röhre, wodurch die Mündung frei wird,

Digitized by Google

und das Anlaufenlassen hat nicht mehr die geringste Schwierigkeit, selbst wenn die Bürette schon weit entleert ist. Nebenbei ist die in der Bürette befindliche Flüssigkeit gegen Verdunstung und Staub geschützt.

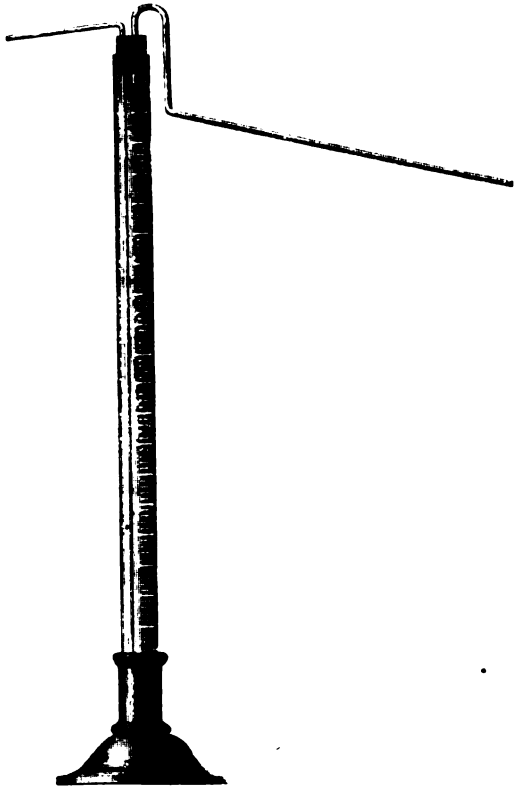
Das Verbinden der engen Röhre mit der weiten durch Kautschuk oder Kork ist ein Behülfniss, was nicht anzurathen ist. In diesem Falle ist es zweckmässiger, die Quetschhahnbürette anzuwenden, da der Gebrauch von übermangansaurem Kali ebenfalls ausgeschlossen ist.

Fig. 29.



Geissler's Bürette.

Fig. 30.



Blasebürette.

Die Zerbrechlichkeit der äusseren dünnen Giessröhre hat Geissler in Bonn veranlasst, diese Röhre in die weite hineinzulegen (Fig. 32).

Die Hauptröhre ist verengert und seitlich in einen Hals aufgebogen. An dem Buge zwischen Hals und Röhre geht die Giessröhre durch. Das

Digitized by Google

äussere Stück ist stark von Glas, das in die Röhre hineingebrachte Stück ist sehr dünn von Glas, hat aber dasselbe Lumen wie das äussere Stück. Die Anfertigung dieser Röhren fordert eine sehr geschickte Hand. Die Enge der Giessröhre erlaubt mit Leichtigkeit aus jeder Lage und bei jeder Füllung der Bürette tropfenweise anzugiessen, allein das Ausgiessen dauert dann etwas lange. Es wird vorgeschlagen, die Hauptmasse der Flüssigkeit aus dem schiefen Halse der Röhre auszugiessen und den Schluss der Arbeit mit Tröpfeln zu machen. Die Giessröhre geht bis nahe auf den Boden in das schief abgestutzte Ende der Bürette. Man kann sehr vollständig ausgiessen; da aber die Theilung nicht bis auf den Boden der Röhre gehen kann, so muss man früher mit Ausgiessen aufhören, das Verbrauchte notiren und frisch auf Null anfüllen.

Ohne Blaserohr ist auch diese Bürette unbequem im Gebrauch.

Die Gay-Lussac'sche Bürette in ihrer ursprünglichen Gestalt hat mehrere Mängel. Die äussere Röhre ist sehr dem Zerbrechen ausgesetzt, und eine neue gleichweite Röhre anzusetzen ist geradezu unmöglich. Durch das Halten in der Hand erwärmt sich die Flüssigkeit. Vereinigt man die bereits einzeln erwähnten Verbesserungen des hölzernen Fusses, der inneren Röhre und des Blaserohrs, so entsteht daraus ein äusserst bequemes, handliches und sicheres Werkzeug, die Blasebürette (Fig. 30).

Diese Bürette ist luftdicht mit einem Korke geschlossen, durch welchen das Ausflussrohr und das Blaserohr gehen. Das Ausflussrohr hat gleiche Weite und Dicke in seiner ganzen Länge und keine verengerte Ausflussspitze, welche sich immer durch einen Tropfen Flüssigkeit schliesst. Bei gleicher Weite läuft die Flüssigkeit vollkommen zurück, und beim nächsten Gebrauch ist die Ausflussröhre immer offen. Die Ausflussspitze ist 50 bis 60 mm lang und schwach mit der Spitze nach unten geneigt. Man kann ihr sogar eine horizontale Richtung geben, wodurch es ganz unmöglich wird, dass sich Flüssigkeit an der Spitze sammle. Das Blaserohr hat die in der Zeichnung (Fig. 30) angegebene Form, damit es das rechte Auge im Beobachten der Ausflussspitze nicht hindere. Seine Länge entspricht der Sehweite des Arbeitenden. Beim Gebrauche fasst man die Bürette mit der rechten Hand an dem dünnen Theile des hölzernen Fusses an und nimmt die Spitze des Blaserohres in den Mund. In der linken Hand hält man die Kochflasche oder das Becherglas mit der zu prüfenden Substanz. Man neigt die Bürette und bläst zugleich, wodurch man die Flüssigkeit sowohl in einem vollen Strahle, als auch mit einzelnen Tropfen fliessen lassen kann. Die Sicherheit der Handhabung ist so gross, dass man einen Theil eines Tropfens hervortreten und durch Abstreichen am Rande des Becherglases in die Flüssigkeit gelangen lassen kann. Der Kork wird niemals von der Flüssigkeit berührt; er wird von keiner Titrirflüssigkeit, als der Jodlösung angegriffen. In diesem besondern Falle tränkt man ihn mit Paraffin, und drückt ihn noch warm und weich in die Bürette ein, wodurch er nach dem Erkalten

Digitized by Google

eine genau passende Gestalt angenommen hat. Die Körke können vier bis fünf Jahre und noch länger im Gebrauche bleiben, ohne gewechselt zu werden. Das Einsetzen der dünnen Röhren muss mit grosser Vorsicht geschehen, um sie nicht zu zerbrechen. Das Blaserohr kann beliebig gewechselt werden, da es auf die Theilung keinen Einfluss hat. Dagegen muss das Ausflussrohr möglichst conservirt werden, weil die Theilung damit aufs Innigste zusammenhängt. Das Ausflussrohr im Innern der Röhre ist an sich schon gegen äussere Verletzungen geschützt; nur seine freie Spitze kann abgebrochen werden. In diesem Falle bietet die hier beschriebene Construction vor der Gay-Lussac'schen Bürette folgende Vorzüge dar. Man kann aus einer calibrischen dünnen Glasröhre sich ein oder zwei gleich grosse Stücke zum Ersatz auf Seite legen, wobei man die Bürette am Fuss mit einer Nummer bezeichnet, und die Glasröhren in gleicher Weise. Im Falle des Zerbrechens kann man ein- oder zweimal die Bürette wieder herstellen. Man kann aber auch die Blaseröhre etwas herausziehen und zur Spitze umbiegen, wobei nur der untere Theil der Bürette unbrauchbar würde, wo die Ausflussröhre nicht mehr hineinreicht. Dieser Theil kann aber auch nicht mehr ausgeleert werden, weil eben die Ausgussröhre nicht mehr eintaucht. Oder man kann ein Stückchen ziemlich gleichweiter Glasröhre vor der Lampe anblasen und dies zur Spitze umbiegen, da dieser Theil keinen Einfluss auf die Theilung hat. Endlich kann man aus dünnen calibrischen Röhren eine neue aussuchen, von der gleiche Längen gleichviel wiegen wie die Bruchstücke der zerbrochenen Röhre, weil es nur auf den cubischen Inhalt der Glasmasse, nicht auf ihr Lumen ankommt. So hat man vier verschiedene Hülfsmittel, eine zerbrochene Ausflussröhre mit Beibehaltung der Bürette wieder herzustellen.

Fig. 31.

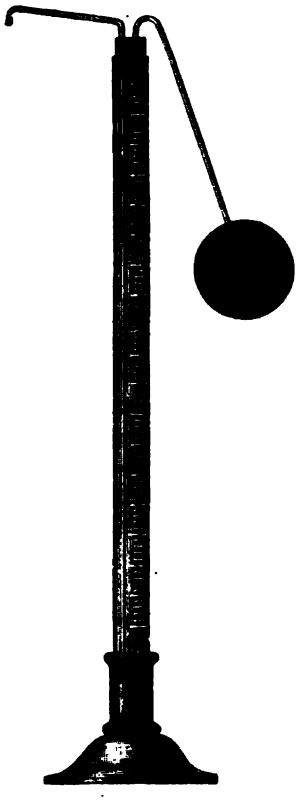
Blaseflasche.

Die Handbürette hat vor der Quetschhahnbürette einige kleine Vorzüge. Man kann alle Flüssigkeiten ohne Ausnahme hineinbringen, weil organische Körper niemals mit denselben in Berührung kommen; man ist an keinen bestimmten Platz gebunden, sondern kann überall das beste Licht suchen. Beim Füllen fasst man die Bürette in die linke Hand und lüftet mit dem Daumen und Zeigefinger derselben Hand den Kork, nachdem man ihn durch Drehen lose gemacht hat. Man kann nun mit der

Digitized by Google

rechten Hand in die etwas schiefgehaltene Bürette eingiessen, oder aus der Blaseflasche (Fig. 31) die Flüssigkeit einblasen. Eine Nachfüllvorrichtung lässt sich wegen ihrer Beweglichkeit damit nicht verbinden.

Fig. 32.



Stehbürette.

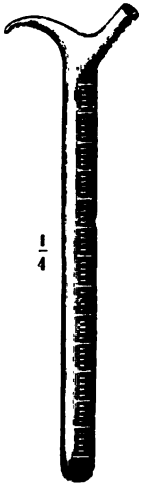
Endlich lässt sich das Ausblasen der Flüssigkeit statt mit dem Munde auch durch die Hand verrichten, und es entsteht so eine immer ruhig auf ihrem Platze verbleibende und deshalb eigentliche Stehbürette (Fig. 32). Das Ausflussrohr geht wie bei allen bis nahe auf den Boden der Bürette, jedoch nicht ganz, um etwa abgesetzte Stoffe, wie Manganoxyd in der Chamäleonflüssigkeit, nicht mit aufzutreiben. Der aus der Bürette hervorragende Theil des Ausflussrohres steigt etwas in die Höhe und dann mit einem kleinen Bug senkrecht nach unten. Die zurückfliessende Flüssigkeit gelangt deshalb immer in die Bürette und verstopft niemals die Ausflussöffnung. Das Blaserohr geht luftdicht, wie die Ausflussröhre, durch einen Kork und ist am Ende mit einer elastischen Kugel, je nach der Grösse der Bürette von 60 bis 80 mm Durchmesser, verbunden. Zu solchen Kugeln benutzt man die den Kindern als Spielzeug dienenden Kautschukbälle. Es giebt solche, welche ganz geschlossen sind, und andere, die eine Oeffnung haben. Man wählt die ersteren. An der Stelle, wo der Kautschukball geschlossen ist, hat er im Innern einen dicken Knopf von Kautschuk. Diesen benutzt man, um das Loch für die Glasröhre durchzubohren. Die Herstellung dieses Loches gelingt nicht leicht und kann nicht wohl ohne Drehbank ausgeführt werden. Man bringt eine dünne Blechröhre von der Dicke der Glasröhre auf der Drehbank zum centralen Umlaufen, und schärft ihren Rand mit der Feile wie einen Korkbohrer. Nun befeuchtet man die Röhre stark mit Speichel, lässt sie rasch umlaufen, und hält den dicken Kautschukknopf der Kugel central dagegen. Die Röhre schneidet so ein vollkommen rundes Loch in den Ballen und das ausgeschnittene Stück bleibt gewöhnlich in der Blechröhre sitzen. Nun bohrt man in gleicher Weise ein zweites Loch seitlich in den Ball,

Digitized by Google

das auf der Kugel gerade 90 Grad von dem ersten Loche entfernt liegt. Die Kugel kittet man mit Schellack an die Glasröhre, indem man das seitliche Loch so richtet, dass es sich am vorderen Theile der Kugel befindet. Beim Gebrauche stellt man die Bürette, wie in der Zeichnung, mit der Kugel rechts, fasst diese mit der rechten Hand und schliesst mit dem Daumen das seitliche Loch. Noch bequemer ist es, die Blasekugel mit einer längeren dünnen Kautschukröhre, so dass sie fast am Fusse der Bürette hängt, in Verbindung zu bringen. Das Handhaben der Kugel übt dann keinen Einfluss auf die Stellung der Bürette aus. Drückt man nun die Kugel zusammen, so dringt die in ihr enthaltene Luft in die Bürette, und die Flüssigkeit steigt in die Ausflussröhre. Das Becherglas mit dem Versuche hält man in der linken Hand.

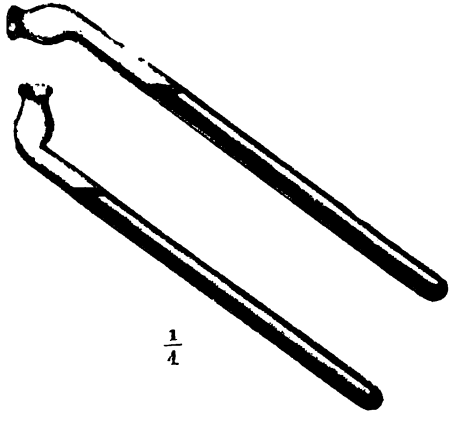
Man kann eben sowohl einen vollen Strahl als einzelne Tropfen hervortreiben, ja man kann auch hier Theile eines Tropfens hervordrängen und an dem Becherglase abstreichen. Sobald man die Kugel loslässt, so sinkt die Flüssigkeit in dem Ausflussrohre zurück, die Kugel dehnt sich durch ihre Elasticität wieder aus, und saugt nun so viel Luft von aussen ein, als Flüssigkeit herausgetrieben wurde. Das seitliche Loch in der Kugel dient also eigentlich zum Luftschöpfen und um schliesslich alle Flüssigkeit aus der Bürette auszutreiben, und ferner damit keinerlei Druck auf die Flüssigkeit der Bürette beim Ablesen stattfinde. Diese Bürette ist ungemein bequem. Nicht selten trennt sich die Flüssigkeit in der Ausflussröhre beim Zurücksinken. Dies hat aber auf die Ablesung keinen Einfluss, weil die Summe der getrennten Theile nicht grösser ist, als wenn sie zusammenhängend wegen ihrer Capillarität 10 bis 15 mm höher stände, als in der Bürette selbst; denn unter diesem

Fig. 33.



Englische Bürette.

Fig. 34.



Kersting's Bürette.

Digitized by Google

Umstande ist die Bürette auch graduirt worden. Bei längerem Stehenlassen kann man die beiden Oeffnungen auch verschliessen. Zu grossen Büretten ist diese Modification vorzuziehen, zu kleinen Büretten scheint die Blasebürette bequemer. Alle Theile beider Büretten sind vollkommen zugänglich; man kann die Röhren mechanisch und chemisch reinigen, was bei der Chamäleonlösung durchaus nothwendig ist. Die Stehbürette hat den Vorzug, dass man gleich nach beendigtem Versuche ablesen kann, weil die Flüssigkeit an ihren Wänden immer abläuft, und nicht etwa nach dem Aufrichten der schiefgehaltenen Bürette die anfängliche Ablesung sich durch Zusammenlaufen um 0·1 bis 0·2 cbcm vermindert.

Fig. 35.

Maasspipette mit oberem Schluss.

Die sogenannte englische Bürette, Fig. 33, ist ganz schlecht und unbrauchbar, weil sie zum Ausfliessen zuletzt horizontal gehalten werden muss und weil man sie am Kopfe mit der vollen Hand halten muss, um mit dem Daumen das weite Ende zu verschliessen.

Auch die Bürette von Kersting, Fig. 34, hat keinen Beifall gefunden. Sie kann weder mit der Blasebürette noch Stehbürette entfernt verglichen werden.

Eine Pipette oder Bürette mit Quetschhahnschluss am oberen Ende ist Fig. 35 abgebildet. Sie hat den Zweck, die Berührung der Flüssigkeit mit dem Kautschuk zu vermeiden, was bei Chamäleon von Wichtigkeit ist. Durch leises Drücken des Quetschhahns geht Luft ein und Flüssigkeit fliesst aus. Ich habe diese Form nicht bequem finden können. Es ist schwer, so leise zu drücken, dass nur Tropfen ausfliessen, und wider Willen kommt oft ein Strahl. Man kann diese Pipette nicht gefüllt stehen lassen, weil bei dem besten Schlusse durch Temperatur- und Luftdruckveränderungen Tropfen fallen. Bei Erschütterungen fliessen Tropfen aus und Luftblasen steigen auf. Je mehr Luft die Pipette enthält, also gerade gegen Ende der Operation,

Digitized by Google

folgt sie dem Willen am wenigsten, wie das ganz natürlich ist, da dann die Elasticität der Luft den grössten Einfluss hat. Etwas bequemer wird dieses Instrument, wenn man die Kautschukröhre bis nach der unteren Spitze verlängert, hier den Quetschhahn anbringt, und das Ende der Kautschukröhre mit einem capillaren Glasröhrchen endigt. Man hat nun wenigstens beide Hände nahe bei einander.

Diese Bürette wird durch Ansaugen gefüllt, indem man die untere Spitze in die Flüssigkeit taucht.

Die Striche und Ziffern der Büretten sind gewöhnlich weiss, sowohl wenn sie von Diamant geritzt sind, als auch wenn sie mit Flusssäure geätzt sind. Um ein deutliches Erkennen der Striche und ein sicheres Ablesen zu erleichtern, habe ich mehrere Versuche gemacht, die Striche mit Zinnober oder Bleiweiss einzureiben. Meine letzte Erfahrung geht dahin, dass die Striche am besten zu erkennen sind, wenn sie schwarz eingerieben sind und gegen einen hellen Hintergrund abgelesen werden. Eine kleine Menge Buchdruckerschwärze wird mit etwas Terpentinöl auf die Bürette aufgetragen, leicht mit etwas Leinen abgewischt, und dann mit trocknem gepulverten Kienruss abgerieben, bis das Glas rein erscheint. Die Chamäleonbürette und die Jodbürette reibt man gewöhnlich mit Bleiweiss ein, doch ziehe ich auch hier schwarz vor, weil man beim Ablesen die Striche oberhalb der Flüssigkeit gegen weisses Papier oder Tageslicht am besten erkennen kann.

Die Pipetten.

Unentbehrlich und sehr die Arbeit abkürzend sind die Pipetten oder Saugröhren. Die Flüssigkeit wird aus den Gefässen unmittelbar in die Pipetten gesaugt, und durch den Druck des Zeigefingers der rechten Hand festgehalten oder auslaufen gelassen. Die Pipetten müssen in einer bestimmten Beziehung zu den Standgefässen der titrirten Flüssigkeit stehen, nämlich dass sie alle in dieselben bis nahe an den Boden eintauchen können. Nichts ist unbequemer, als wenn die Pipetten unten weite Gefässe haben. Man muss dann die Flüssigkeit jedesmal in ein weiteres Gefäss ausgiessen, woraus Verdunstung und grössere Concentration, Absorption von Kohlensäure, Verlust von Ammoniak, in jedem Falle aber unnütze Mühe entsteht. Ich möchte also voraus annehmen, dass die Weite des Halses der zum Aufbewahren der titrirten Flüssigkeiten bestimmten Flaschen 18 bis 20 mm betrage, und dass die Pipette höchstens 15 mm dick sei, oder eine untere Saugspitze habe, die bei einer Länge von 190 bis 200 mm 7 bis 100 mm dick ist. Man wird

Digitized by Google

alsdann die Flüssigkeiten aus allen Flaschen in der grössten Reinheit herausziehen können. Dies bietet die grössten Vortheile dar.

Beim Ausgiessen der Flüssigkeiten in weitere Gefässe werden Niederschläge aufgerührt, ätzende Alkalien werden am Rande sitzende kohlensaure im Vorbeilaufen abspülen, Salze krystallisiren und verstärken die vorbeirinnende Flüssigkeit. Alles dieses findet nicht statt, wenn man die ruhende Flüssigkeit aus der stillstehenden Flasche aufsaugt.

Die kleineren Pipetten bis zu 20 und 25 cbcm Inhalt gehen ohne Weiteres mit ihrem Körper in die Flaschen und bedürfen deshalb keiner dünneren Röhre unter dem Gefässe.

Man unterscheidet Vollpipetten und Messpipetten.

Die Vollpipetten haben nur eine einzige Marke, und sind bestimmt, ein bestimmtes Volum abzumessen. Man hat sie bis zu 150 cbcm.

Die Messpipetten sind cylindrisch und auf der ganzen Länge getheilt. Sie sind eigentlich Büretten, deren Ausfluss durch den Druck des Fingers regulirt wird. Sie sind in ihrer Gestalt von den Vollpipetten verschieden.

Die Vollpipetten hat man von 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 und 150 cbcm. Für jedes dieser Maasse finden sich besondere Anwendungen.

Die 1 cbcm Pipette ist in Fig. 36 (a. f. S.) in natürlicher Grösse mit Auslassung eines Stückes des Stiels abgebildet. Die Marke ist im engen Theil der Röhre, wie bei allen Pipetten. Diese Pipette wird gebraucht, kleine Mengen concentrirter Flüssigkeiten, Eisessig, Essigäther, Säuren, Ammoniak, deren specifisches Gewicht man kennt, statt zu wägen, zu messen, und dann das absolute Gewicht daraus zu berechnen.

Die 5 cbcm Pipette, Fig. 37 (a. f. S.), hat dieselbe Form; sie wird zum selben Zwecke bei verdünnteren Flüssigkeiten angewendet, wie bei gemeinem Essig.

Die 10 cbcm Pipette, Fig. 38 (a f. S.), dient schon zum Richtigstellen von Probeflüssigkeiten. Man muss davon mindestens zwei Stück ganz gleiche haben.

Die 20 cbcm Pipette kann bei gleicher Dicke die doppelte Länge von Fig. 38 haben.

Eine schlechte Form, welche thüringische Glasbläser früher anfertigten, ist in Fig. 39 (a. f. S.) dargestellt. Das Gefäss ist schon zu dick, um in die meisten Flaschen hineinzukommen, und die Eintauchspitze zu kurz.

Eine ebenfalls fehlerhafte Form der 20 cbcm Pipette ist in Fig. 40 (a. f. S.) in $^1/_2$ der natürlichen Grösse dargestellt. Das Gefäss ist schon 23 mm dick und kann in keine gewöhnliche Flasche mehr eingebracht werden.

Von hier an müssen die Pipetten mit langer Eintauchspitze verfertigt werden.

Digitized by Google

Die 25 cbcm Pipette, welche in Fig. 41 in $^1/_3$ der natürlichen Grösse abgebildet ist, hat ein 26 mm weites Gefäss und eine 190 mm lange Tauchspitze.

Die 50 cbcm Pipette hat dieselbe Form; sie wird bei verdünnteren Flüssigkeiten angewendet.

Die 100 cbcm Pipette hat das Gefäss entsprechend weiter und länger.

Fig. 36. 240 mm lang.

1 cbcm Pipette.

Fig. 37. 265 mm lang.

5 cbcm Pipette.

Fig. 38. 295 mm lang.

10 cbcm Pipette.

Fig. 39.

10 cbcm Pipette.

Fig. 40.

20 cbcm Pipette.

Digitized by Google

Die 150 cbcm Pipette, welche man zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern anwendet, hat eine 70 mm dicke Kugel aus starkem Glase geblasen und mit Röhren an beiden Seiten verlängert (Fig. 42).

Alle diese Pipetten dienen dazu, ein ganz bestimmtes Maass von einer Flüssigkeit herauszunehmen. Dadurch ist in vielen Fällen eine grosse Abkürzung der Arbeit erreicht. Gesetzt, man wolle in einer Flüssigkeit mehrere Bestandtheile in einzelnen Operationen bestimmen. Man bringt dann die Flüssigkeit in eine Messflasche, welche z. B. 500 cbcm bis an eine Marke fasst. Man ergänzt das Volum mit destillirtem Wasser bis zur Marke; saugt man nun mit einer Pipette 100 cbcm heraus, so hat man darin genau den fünften Theil der in der ganzen Flüssigkeit enthaltenen Stoffe; man kann darin den einen Bestandtheil bestimmen, und behält noch genau $^4/_5$ der Flüssigkeit zu anderen Versuchen übrig. Um dasselbe zu erreichen, hätte man mindestens zwei Wägungen mit schweren Glasgefässen machen müssen, und dann doch den herausgenommenen Theil nur in einem bekannten, aber nicht einfachen Verhältniss erhalten. Regelmässige Verdünnungen bei Prüfung von Reactionserscheinungen werden am sichersten und leichtesten mit Pipetten bewirkt.

Fig. 41. Fig. 42.

25 cbcm Pipette. Grosse Pipette.

Die Leichtigkeit, womit man aus einer Flasche Flüssigkeit, ohne sie zu bewegen, herausnehmen kann, die Schärfe, womit man diese Flüssigkeit aus der Pipette tropfenweise rinnen lassen kann, hat sie als Messpipette schon lange zur Ausführung von Analysen empfohlen. In diesem Falle hat die Pipette kein erweitertes Gefäss, sondern sie ist eine möglichst cylindrische, von oben nach unten getheilte Röhre (s. S. 34).

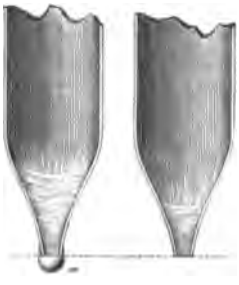
Bei Handhabung der Vollpipetten sind drei verschiedene Methoden des Auslaufenlassens im Gebrauch.

Digitized by Google

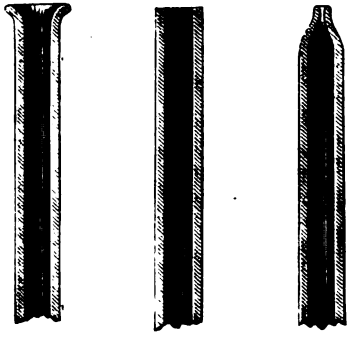
1) Freies Auslaufen,
2) Auslaufen mit Abstrich,
3) Ausblasen.

Die Pipette muss nach demselben Grundsatz gebraucht werden, wonach sie geaicht ist. Bei der ersten Methode hält man die Pipette senkrecht und lässt ruhig ablaufen. Die in der Pipette hängen bleibenden Tropfen werden mit ihr zurückgezogen und gehören nicht zur Arbeit. Diese Methode hat das Unangenehme, dass man einen dieser Tropfen leicht beim Entfernen der Pipette über den Tisch verschüttet, und dass das Ausfliessen gegen Ende sehr langsam geht. Dieses Hinderniss wird durch die Cohäsion des an der Spitze sich bildenden Tropfens gebildet. Nimmt man diese Cohäsion dadurch weg, dass man die Spitze der Pipette an die nasse Wand anhält, oder dass man diese leicht in die Flüssigkeit eintaucht, so findet das letzte Ausrinnen viel schneller statt, und man kann die gut entleerte Pipette beliebig wegführen, ohne einen Tropfen zu verlieren. Fig. 43 zeigt die Spitze der 10 cbcm Pipette, wie sie sich nach dem freien Abfliessen gestaltet. Berührt man mit der Spitze eine nasse Glasfläche, so rinnt so viel Wasser aus, dass die Flüssigkeit wie in Fig. 44 erscheint. Bei einem Versuche zeigte sich, dass 0·080, ein andermal, dass 0·0825 g Wasser von 14° R. nachflossen. Wurde nun das letzte Wasser aus Fig. 44 ausgeblasen, so zeigte sich dies in drei Versuchen 0·0205, 0·0175 und 0·017 g schwer. Man würde demnach an einer Pipette für dieselbe Menge Flüssigkeit drei verschie-

Fig. 43. Fig. 44. Fig. 45. Fig. 46. Fig. 47.



Freies Ausfliessen. Ausfliessen mit Abstrich.



Oberes Ende der Pipette.

dene Marken haben können; die oberste bei freiem Ausfluss (*écoulement libre*), die zweite bei Abstrich an eine nasse Wand, die unterste bei Ausblasen.

Ich habe mich in allen Fällen für den Abstrich entschieden. Das Ausblasen ist unbequem, weil man sich häufig bei grossen Gefässen stellen müsste, um mit dem Munde an die Pipetten zu kommen, und das freie

Digitized by Google

Ausfliessen geht zu langsam vor sich. Man halte deshalb die Spitze der im Auslaufen begriffenen Pipette in die Flüssigkeit hinein, und ziehe sie nachher langsam heraus; oder bei grösserer Eile blase man den Inhalt aus, und tupfe die Spitze noch einmal ein, wenn keine andere als die ausfliessende Substanz in der Flasche vorhanden ist.

Es ist nun auch noch die Gestalt der Saugespitze näher zu betrachten. Man hat dafür drei verschiedene Formen angenommen: 1) erweitert, Fig. 45, 2) cylindrisch, Fig. 46 und 3) eingezogen, Fig. 47.

Die Pipette wird oben durch den Druck des Zeigefingers der rechten Hand geschlossen. Im Verhältniss, als man Luft zwischen Zeigefinger und Glas eindringen lässt, rinnt unten die Flüssigkeit ab. Bei der grossen Dünnheit der Luft wird ausser in dem Falle, dass man voll ablaufen lässt, niemals der Finger ganz aufgehoben, sondern nur der Druck etwas vermindert. Es kommt deshalb darauf an, dass man den Druck so stark gebe, dass ungeachtet der senkrecht hängenden Wassersäule keine Luft eindringe. Ein gegebener Druck wird aber auf jedem einzelnen Punkte um so weniger lasten, je mehr Punkte es sind, worauf er sich vertheilt. Vergleichen wir die drei Figuren 45 bis 47, so sehen wir deutlich, dass man auf die Form 45 mehr drücken müsse als auf 46, und darauf wieder mehr als auf 47, wenn keine Luft eindringen soll. An jedem einzelnen Punkte ist der Druck, welcher das Eindringen der Luft verhindert, bei allen Figuren ganz gleich, allein bei Fig. 45 sind wegen des grösseren Umfanges mehr solcher Punkte zu belasten. Man hält die Pipette zwischen Daumen und Mittelfinger. Drückt man mit dem Zeigefinger auf die Spitze, so muss man auch mit Daumen und Mittelfinger stärker pressen, wenn man nicht die Pipette durch die Hand durchschieben will.

Es ist deshalb das Arbeiten mit weit geöffneten Pipetten sehr anstrengend, da man an zwei Stellen mehr Kraft anwenden muss. Ich habe in allen Fällen an meinen Pipetten die obere Spitze nach Fig. 47 verengert und finde, dass die Leichtigkeit der Handhabung damit wesentlich gewinnt. Selbst hohe Pipetten schliessen dadurch ganz luftdicht, und halten ohne Anstrengung der rechten Hand die Flüssigkeit vollkommen zurück. Wenn die Hand durch starkes Arbeiten rissig geworden ist, so gelingt es gar nicht, auf einer weitwandigen Pipette einen Schluss zu gewinnen. Es sind alsdann so viele Risse über dem Glasrande, dass unvermeidlich immer Luft eindringt. Bei einem engeren Rande findet sich noch eine genügend grosse glatte Stelle der Oberhaut. Die eingezogene Spitze ist auch zum Ansaugen bequemer.

Die Spitze des Fingers, welche auf die Spitze der Pipette aufgelegt wird, muss einen gewissen Feuchtigkeitszustand haben. Ist sie ganz trocken, so schliesst sie nur bei sehr starkem und anstrengendem Druck, ist sie sichtbar nass, so schliesst sie bei der leisesten Berührung luftdicht und lässt auch ohne vollkommenes Lüften keine Luft ein, in welchem Falle aber die Flüssigkeit stossweise und im vollkommenen Strahle ausläuft. Am besten streicht man die Fingerspitze über die feuchte Lippe

Digitized by Google

und reibt sie einmal gegen den Daumen. Es bleibt alsdann gerade Feuchtigkeit genug zurück, um mit leichtem Drucke nach Willkür Flüssigkeit tropfenweise ausrinnen zu lassen. Wenige Versuche zeigen dies augenblicklich.

Wenn man die Pipette füllen will, so taucht man in die Flüssigkeit ein und saugt sanft in die Höhe. Hält man die Pipette zu wenig in die Flüssigkeit, so steigen Luftblasen mit auf, welche nachher hinderlich sind. Saugt man zu rasch, so reisst sich Luft aus der Flüssigkeit los und bildet oben einen hinderlichen Schaum; auch kann Flüssigkeit bis in den Mund gelangen. Namentlich kann in der Kugelpipette (Fig. 42) der aufspritzende Strahl in das Mundrohr dringen. Ist das Gefäss zum Theil gefüllt, so ist diese Gefahr beseitigt. Man saugt nun bis über die Marke auf und fährt augenblicklich, während man den Mund abzieht, mit der Spitze des Zeigefingers auf die Pipette; man hält sie gerade vor sich und lässt die Flüssigkeit langsam bis an die Marke herabsinken. Die Art des Haltens ist in Fig. 48 versinnlicht. Was man dabei mit dem Zeigefinger machen muss, kann man nicht sagen, denn es ist gleichsam nur ein Wollen, ein Denken, so leise ist die Bewegung des Fingers. Soll nur ein Tropfen fallen, wie es immer bei Vollendung einer Analyse stattfindet, so braucht man es nur zu denken und er kommt schon. Allenfalls schiebt man den Finger leise vorwärts, gelüftet wird er aber dazu niemals. Die Uebung, einzelne Tropfen ganz nach Willkür fallen lassen zu können, muss vorher vollkommen erlangt werden, und man macht Versuche mit Wasser, bis man sicher ist. Es ist nichts unangenehmer, als eine fast vollendete Arbeit durch einen unerwarteten Guss ganz zu verderben.

Fig. 48.

Halten der Pipetten.

Die Messpipetten sind cylindrische Röhren, welche oben und unten in Spitzen auslaufen. Man hat sie von 25 cbcm und abwärts bis zu 1 cbcm.

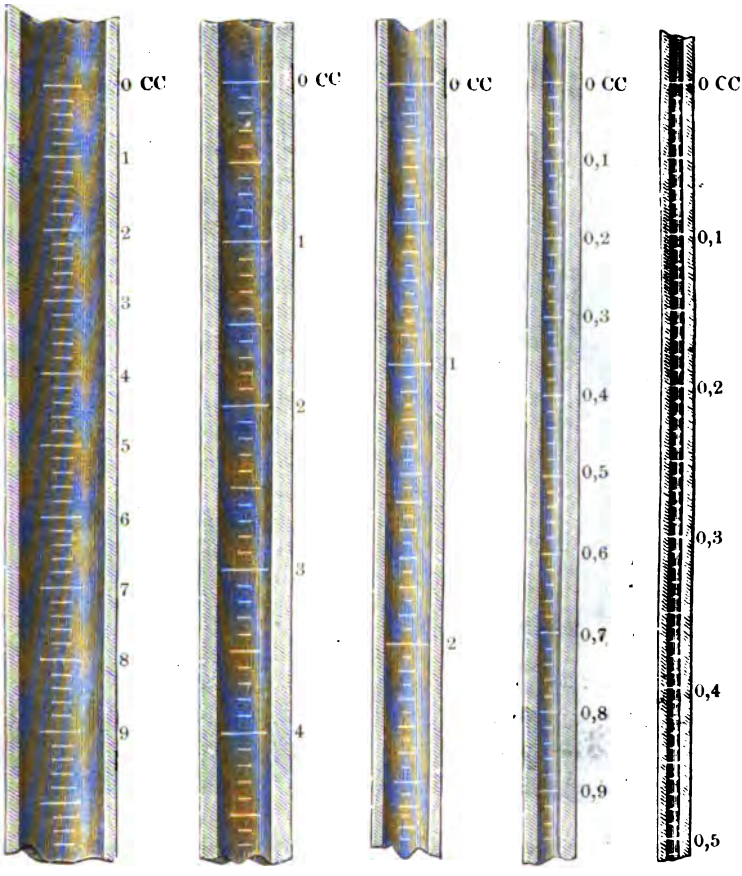
Eine Pipette von 20 cbcm Inhalt ist etwa 330 mm lang, und 205 mm lang getheilt. Jeder Cubikcentimeter ist 10 mm lang und in fünf Theile getheilt. Die Theilung ist in natürlicher Grösse in Fig. 49 abgebildet.

Eine Pipette von 10 cbcm Inhalt ist 320 bis 330 mm lang und

Digitized by Google

255 mm lang getheilt. 1 cbcm ist 24 mm lang, in 10 Theile getheilt, und lässt sehr gut noch halbe Zehntel schätzen. Zwei solcher Pipetten, welche einander ganz gleich sein müssen, dienen zu sehr vielen Arbeiten.

Fig. 49. Fig. 50. Fig. 51. Fig. 52. Fig. 53.



Pipettenröhren in natürlicher Erscheinung der Theilung.

Man vollendet damit alkalimetrische Operationen, man gebraucht sie zum Stellen der Normalflüssigkeiten.

Die Theilung ist aus Fig. 50 zu ersehen.

Pipetten, worin 1 cbcm eine Länge von 27 mm einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 51 zu ersehen. Die Zehntel-Cubikcentimeter sind noch einmal in halbe getheilt. Unbequem.

Pipetten, worin 1 cbcm eine Länge von 99 bis 100 mm einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 52 zu ersehen. Ist direct in Funfzigstel

Digitized by Google

Cubikcentimeter getheilt, von denen die Hälften, also Hundertstel Cubikcentimeter, noch mit aller Schärfe abgelesen werden können.

Fig. 54.

Drehbares Pipettenstativ.

Eine Pipette, worin 1 cbcm eine Länge von etwa 200 mm einnimmt, ist direct in $^1/_{100}$ cbcm getheilt, Fig. 53 (a. v. S.). Man liest Hundertstel direct ab und kann Tausendstel schätzen. Sie hat eine sehr feine Spitze, damit Theile von Tropfen abgestrichen werden können.

Alle diese Pipetten werden nach Bedürfniss angewendet.

Um sie gegen Bruch zu schützen, sie

Fig. 55.

Aufbewahrung von Titrirflüssigkeiten.

leicht greifen zu können und damit sie in der Ruhe abrinnen und trocknen, bewahre man die Pipetten auf einer Etagère, Fig. 54, worin dieselben theils stehen, theils hängen. Sie besteht ebenfalls aus zwei horizontalen Holzscheiben, welche durch eine hölzerne hohle Röhre verbunden sind. Die untere Scheibe ist undurchlöchert, die obere hat eine Anzahl ungleich weiter runder Löcher. Die innere Eisenstange sitzt in einem schweren, mit Blei ausgegossenen Fusse und die Tragevorrichtung dreht sich um diese Stange auf dem Fusse. Eine Hoch- und Tiefstellung ist nicht vorhanden, da sie keinen Zweck hat.

Um Messpipetten mechanisch reinigen zu können, lässt man das

Digitized by Google

obere Ende in natürlicher Weite und schliesst es durch einen Kork mit dünner Glasröhre.

Alle Ausflussspitzen bestreiche man, nachdem sie trocken und etwas erwärmt sind, mit Schmalz oder Talg. Die ausfliessenden Tropfen werden kleiner und die Flüssigkeit steigt niemals an der äusseren Wand durch Kapillarität in die Höhe.

Zum Aufbewahren der Titrirflüssigkeiten eignen sich sehr gut die gewöhnlichen Mineralwasserflaschen von etwas mehr als $^1/_2$ Liter Inhalt, cylindrischem Gefäss und sehr starkem grünem Glase; man muss sie jedoch mit einem Ausguss versehen, der immer darauf bleibt (s. Fig. 55). Die Weite des Halses beträgt 17 bis 20 mm. Diesen verschliesst man mit einem Korke, in welchen eine in ein stumpfes Knie gebogene Glasröhre luftdicht eingefügt ist. Dieselbe muss mindestens 10 mm innere Weite haben, damit Luft und Wasser sich ausweichen können; sie ist oben durch einen dünnen Kork verschlossen. Die beiden Schenkel sind etwa 50 mm lang. Mit Hülfe dieses Ansatzes kann man in jede Bürette ohne Trichter eingiessen, was aus den breitrandigen Flaschen von weissem Glase nicht möglich ist. Hat man mehr als $^1/_2$ l Flüssigkeit, so vertheilt man dieselbe in mehrere Flaschen, die mit einfachen Korken verschlossen sind, und die Ausflussspitze kommt immer auf die im Gebrauche stehende Flasche. Dadurch, dass die Flaschen kleiner sind, findet weniger Veränderung durch Verdunstung statt und die grüne Farbe des Glases schützt merklich gegen die Wirkungen des Lichtes. Die Flüssigkeiten halten sich vorzüglich gut darin. Man kann natürlich auch grössere Flaschen mit dem obigen Ausguss versehen, wenn man solche wählt, die ohne Glasstopfen sind. Die aufgeklebten Schilder sollen ausser der Benennung auch die Zusammensetzung der Flüssigkeit enthalten.

Maassflaschen.

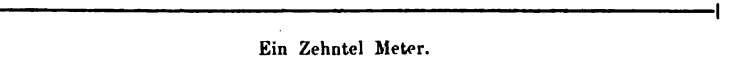
Metrisches Maass- und Gewichtssystem.

Zur Herstellung der Normalprobeflüssigkeiten, sowie zur schnellen Abmessung bestimmter grösserer Maasse, zur Vertheilung gegebener Mengen von Stoffen in bestimmte aliquote Theile bedient man sich der Maassflaschen. Die einfache Beziehung, welche in dem metrischen Systeme zwischen Maass und Gewicht obwaltet, hat dasselbe allgemein zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht. Da die ganze Titrirmethode sich auf eine Anwendung dieser Maasse und Gewichte gründet, so ist es am Orte, über das metrische Maass- und Gewichtssystem hier etwas zu sagen.

Digitized by Google

Bekanntlich hat die Commission, welche die Bearbeitung dieses Gegenstandes übernommen hatte, die Grösse eines Erdmeridians als Urmaass vorgeschlagen. Es sollte nämlich ein natürliches Urmaass angenommen werden, an welches jederzeit wieder die davon abgeleiteten Maassstäbe (*étalons*) angelegt werden könnten. Ein solches uns zugängliches Urmaass ist aber auf unserer Erde nicht vorhanden, als gerade die Grösse der Erde selbst, und diese kann nur durch eine sehr schwierige, zeitraubende und kostspielige Operation, nämlich eine Gradmessung, gefunden werden. Eine andere, viel leichter zugängliche und leicht bestimmbare absolute Grösse war in der Länge des Secundenpendels gegeben. Es ist nämlich aus inneren mechanischen Gründen nicht anders möglich, als dass die Umwälzung der Erde um ihre ideale Achse, der Sternentag, absolut immer gleich lang sein müsse. Sobald diese Gleichheit der Zeit gegeben ist und die Attractionskraft der Erde unter einer bestimmten Breite ebenfalls constant ist, was sie bei ihrer gleichbleibenden Masse sein muss, so ist auch die Länge des Secundenpendels gegeben. Wenn man deshalb ein Secundenpendel so regulirt, dass es genau in einem Sternentage 86 400 Schwingungen macht, so ist die Länge dieses Pendels von seinem Aufhängungspunkte bis zu seinem Schwingungspunkte eine constante Grösse. Dies zu erreichen bietet aber das Kater'sche Reversionspendel ein sehr genaues Mittel, und es erscheint darin die Länge des Secundenpendels als die absolute Entfernung zweier sehr harter und scharfer Stahlschneiden. Man konnte also dabei eine wirklich messbare Grösse mit unseren Maassstäben vergleichen. Die Commission hat aber in der Ueberschwänglichkeit jener Zeit dieses Mittel verworfen, weil es noch einen Factor, nämlich die Zeit, einschloss, und hat dafür ein Urmaass genommen, welches keinem einzelnen Menschen zugänglich ist und dessen Bestimmung unendlich vielen Veranlassungen zu Fehlern unterworfen ist. In der That hat auch Bessel [1]) später nachgewiesen, dass das Meter nicht genau der zehnmillionste Theil eines Meridianquadranten ist. Es ist dabei Niemandem eingefallen, das abgeleitete Maass jetzt nach dem genauer festgestellten Urmaasse corrigiren zu wollen, und das Meter wird seine angenommene Länge behalten, selbst wenn sich herausstellen

Fig. 56.



Ein Zehntel Meter.

sollte, dass es um mehrere Zolle falsch wäre. Das Meter ist uns also ein absolutes Maass, dessen Urmodell in den Staatsarchiven zu Paris niedergelegt ist. Von diesem Urmaass ist nun das Gewicht abgeleitet. Das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $^1/_{10}$ Meter ist, wie der schwarze Strich Fig. 56, bei seiner grössten Dichtigkeit, bei 4° C., im luftleeren

[1]) Pogg. Ann. **55**, 529.

Digitized by Google

Raume, soll heissen Kilogramm und sein Volum Liter. Theilt man dieses Gewicht in 1000 gleiche Theile, so heisst ein solcher Theil ein Gramm. Dieses ist also das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $^1/_{10}$ von der obigen Länge, Fig. 56, ist, denn ein Würfel, dessen Seite 10 Längeneinheiten hat, hat einen Inhalt von 1000 Cubikeinheiten. Die Fläche eines solchen Würfels ist in Fig. 57 in natürlicher Grösse abgebildet. Da Fig. 56 schon $^1/_{10}$ Meter ist, so ist die Kante dieses kleinen Würfels $^1/_{100}$ Meter oder ein Centimeter, und sein Würfel heisst Cubikcentimeter (Fig. 58). Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei 4° C. ist nun das Gramm. Dies ist der einfache Zusammenhang zwischen Maass und Gewicht bei allen hier angewendeten Werkzeugen. Die Temperatur von 4° C. ist für uns von keiner Bedeutung und wir wählen constant eine andere Temperatur, bei welcher das Wasser eine eben so bestimmte Ausdehnung hat als bei dem Punkte seiner grössten Dichtigkeit. Die Temperatur von 4° C. könnte man nur eine kurze Zeit des Jahres haben und müsste alsdann in einer unbehaglichen Umgebung arbeiten. Im Werke ist überall die Temperatur von 14° Réaumur = $17^1/_2$° Centesimal angenommen. Man kann sie im höchsten Sommer durch Einsetzen der Flaschen in frisches Brunnenwasser leicht herstellen; im Winter haben in einer wohlgeheizten Stube (15° R.) die meisten Gegenstände die Temperatur von 14° R., und im Frühjahr und Herbst stellt sich in geschlossenen Räumen ebenfalls die Temperatur nicht weit davon. Uebrigens ist auch eine Abweichung um einige Grade von der Normaltemperatur von geringer Bedeutung. Betrachten wir die Tabelle der wahren Volumina des Wassers von Despretz (Pouillet-Müller's Lehrbuch der Physik, 3. Aufl., 2. Bd., S. 313), so finden wir, dass das Volum des Wassers, welches bei 17° C. 1·0012, bei 20° C. 1·00179 ist. Die Differenz ist 0·00059 = $^1/_{1700}$. Die Flüssigkeit wäre also für eine Vernachlässigung von 3 Graden um $^1/_{1700}$ zu viel ausgedehnt. Dies würde auf 1700 cbcm einen ganzen Cubikcentimeter ausmachen. Da aber die meisten Versuche unter 100 cbcm bleiben, so würde der Fehler noch weniger betragen. Wollte man solche Wärmecorrectionen anbringen, so bietet uns die erwähnte Tafel von Despretz dazu die Grundlage, unter der Voraussetzung, dass sich alle die sehr verdünnten Salzlösungen wie reines Wasser verhielten. Wir haben nämlich hier:

Fig. 57.

Quadratcentimeter.

Fig. 58.

Cubikcentimeter.

Digitized by Google

	Wahres Volum des Wassers, das bei 4° C. als 1 gesetzt.	Wahres Volum, das bei 17° C. als Einheit gesetzt.	Correction der Flüssigkeit für n cbcm.
12° C.	1·00047	0·99927	+ 0·00073 n
13° C.	1·00058	0·99938	+ 0·00062 n
14° C.	1·00071	0·99951	+ 0·00049 n
15° C.	1·00087	0·99967	+ 0·00033 n
16° C.	1·00102	0·99982	+ 0·00018 n
17° C.	1·00120	1	
18° C.	1·00139	1·00018	— 0·00018 n
19° C.	1·00158	1·00037	— 0·00037 n
20° C.	1·00179	1·00058	— 0·00058 n
21° C.	1·00200	1·00080	— 0·00080 n

Man ersieht aus dieser Tafel, wie klein die Correctionswerthe sind, und dass, wenn man die Normaltemperatur nicht in zu schreiender Weise überschreitet, man keinen grossen Fehler zu begehen in Gefahr ist. Auch müsste bei Anbringung der Correction die Reactionserscheinung ungemein scharf und hervorspringend sein, indem ein Tropfen mehr oder weniger auf 100 cbcm schon die Grösse dieser Correction übersteigt. Es würde nun doch unbegründet sein, eine so scharfe Correction anzubringen, wenn man in der Beobachtung der Erscheinung nicht bis auf diese Grösse hin sicher wäre. Auf der anderen Seite kann man sich durch den Anblick der obigen Tafel beruhigen, wenn man bisher eine solche Correction noch nicht anzubringen für nöthig gefunden hat.

Bei Graduirung der Flaschen und Pipetten beobachtet man die Normaltemperatur ganz genau, weil dies nur eine einmalige Mühe von dauerndem Nutzen ist.

Die am meisten gebrauchte Maassflasche ist die Literflasche. Ihr Inhalt ist ein Würfel von $^1/_{10}$ m Seite (Fig. 56 a. v. S.). Für uns ist ihr Inhalt das Volum von 1 Kg Wasser bei 14° R.

Die Literflasche muss die Marke im engen Theile des Halses haben, damit eine Haarbreite höher oder tiefer wenig ausmacht. Es muss noch über der Marke ein ansehnlicher Luftraum bleiben, damit man gut umschütteln kann.

Um eine Literflasche machen oder controliren zu können, muss man eine grosse und gute Wage und ein richtiges Kilogramm haben. Die Wage, welche ich zu diesen Arbeiten benutzte, ist stark genug, um auf jeder Seite 5 Kg zu tragen und doch noch einen Ausschlag bei 5 mg Uebergewicht zu geben.

Digitized by Google

Um ein richtiges Kilogramm zu erhalten, habe ich mir lange Mühe gegeben. Ein solches, welches ich aus der Münze zu Paris mitgebracht hatte, war bedeutend unrichtig, da es sich im Inneren oxydirt hatte. Durch die Gefälligkeit der Herren Repsold in Hamburg erhielt ich ein massives Kilogramm, welches eine genaue Copie des Platinkilogramms des verstorbenen Etatsrathes Schumacher in Altona ist. Schumacher hatte sein Platinkilogramm durch ein sehr mühsames, aber zuverlässiges Verfahren mit dem gesetzlichen Kilogramm der Archive in Paris verglichen. Dieses Urkilogramm, welches ein Cylinder von Platina ist, wurde von einer Commission, an deren Spitze Laplace stand, am 22. Juni 1799 in den Archiven der französischen Republik deponirt, dort von dem *Garde des Archives*, Herrn Camus, in Empfang genommen, sogleich in einen doppelten eisernen Schrank gelegt und unter vier Schlössern eingeschlossen. Mit diesem Kilogramm wurde dasjenige des Herrn Etatsraths Schumacher unter Mitwirkung von Arago verglichen und als Mittel von 51 Wägungen gefunden, dass seines 0·41 mg leichter sei als das gesetzliche Kilogramm der Archive. Mit diesem Kilogramm Schumacher's ist das in meinem Besitze befindliche Kilogramm von Repsold verglichen und nach dem vom 8. April 1851 datirten Briefe von A. und G. Repsold in Hamburg bis auf 0·000001 (1 Milliontheil) seines Gewichtes als richtig anzusehen, indem es sich bei der Vergleichung um 1·1 mg zu leicht erwies. Dieses Kilogramm gebrauche ich nur alle paar Jahre einmal, um meine übrigen Gewichte, von oben anfangend, darnach zu reguliren. Ein direct und möglichst genau davon kopirtes Kilogramm mit Zulegung der fehlenden 1·1 mg dient zur Anfertigung der Literflaschen.

Man kann jetzt leichter zu einem richtigen Kilogramm gelangen, da auch ein solches in Berlin vorhanden ist, welches als Urgewicht für das deutsche Reich gilt. Im Artikel 7 der Gesetzvorlage an das Zollparlament heisst es: „Als Urgewicht gilt das im Besitze der königl. preussischen Regierung befindliche Platinkilogramm, welches mit Nro. 1 bezeichnet im Jahre 1860 durch eine von der königl. preussischen und kaiserl. französischen Regierung niedergesetzte Commission mit dem in dem kaiserlichen Archive zu Paris aufbewahrten Kilogramm prototype verglichen und gleich 0·999999842 Kg befunden worden ist."

Es ist also um 0·000158 g, d. h. anderthalb Zehntel Milligramm, zu leicht. Diese Angabe ist das Resultat und Mittel vieler Wägungen, denn es giebt keine Wage in der Welt, welche bei Belastung von 1 Kg auf jeder Schale noch $^1/_5$ mg mit Bestimmtheit anzeigt.

Man bringe zunächst eine vorläufig durch Wasser probirte und gut gefundene ganz trockene Flasche mit dem Kilogramm auf eine Schale der Wage und stelle das Gleichgewicht durch eine mit Wasser zu füllende Flasche her. Es wird dadurch der verschiedene Gewichtsverlust in der Luft durch ungleiche Temperatur und Barometerdruck ganz ausgeglichen. Wenn dies geschehen ist und die Wage scharf einsteht, so

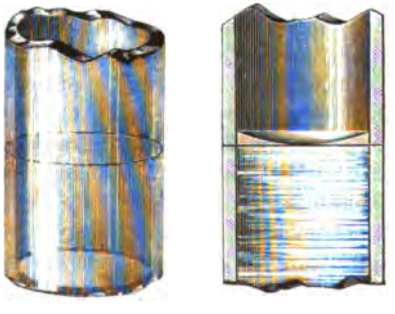
Digitized by Google

nehme man das Kilogramm von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. hinein. Das letzte scharfe Einstehen wird durch eine sehr feine Pipette hervorgebracht. Barometerstand nicht weit von 760 mm.

Sobald dies geschehen, wird ein dünnes Thermometer, welches in einem die Flasche genau schliessenden Korke sitzt, Kork und Thermometer mit destillirtem Wasser benetzt, in die Flasche gesetzt, so dass die Kugel im Wasser hängt. Die Flasche ist nun geschlossen und wird geschüttelt, bis das Thermometer 14° R. zeigt, zu welchem Zwecke man sie entweder in kaltes oder warmes Wasser setzt, bis dieser Erfolg eingetreten ist. Man kann sie dann nach Entfernung des Thermometers und sorgfältigem Abtrocknen noch einmal auf die Wage setzen, um zu sehen, ob sich nichts geändert habe.

Die Flasche wird jetzt auf einen horizontalen Tisch gestellt, und ein schmales Stückchen Gummipapier, welches einen zarten Strich von Tinte hat, so aufgeklebt, dass bei horizontalem Anschauen der Strich den untersten Theil des Flüssigkeitsmeniscus berührt. Das Uebertragen dieser Marke auf das Glas selbst geschieht mit einem Schreibdiamant. Es ist ein Vorzug, wenn dieser Strich rund um den Hals der Flasche läuft. Dies kann jedoch nicht gut ohne eine Drehbank geschehen. Auf dieser befindet sich ein hohles Futter, um den runden Boden der Flasche aufzunehmen. Im Halse der Flasche ist ein durchbohrter Kork, gegen dessen Bohrung die konische Spitze des Reitnagels der Drehbank eingespannt wird. Man lässt nun die Flasche sanft umlaufen, um zu sehen, ob sie central eingespannt sei, und erreicht dies zuletzt durch Drücken auf den Kork. Sobald die Flasche central läuft, richtet man auf den Strich der Marke einen Schreibdiamant, der mit einem Charnier auf der Auflage der Drehbank befestigt ist. Man rückt diesen so lange, bis er genau auf dem schwarzen Striche liegt. Nun macht man einen zarten Probestrich, um mit der Loupe zu sehen, ob der Diamantstrich genau in die Verlängerung der Marke fällt. Sobald dies eintrifft, benetzt man die Stelle des Halses mit Speichel, legt den Diamant sanft auf und lässt die Flasche einigemal umlaufen. Es schneidet sich dadurch ein sehr zarter vollkommen in einer Ebene liegender Schnitt auf den Hals der Flasche ein, wie in Fig. 59. Beim Gebrauche der Literflasche fasst man dieselbe schwebend an dem Rande des Halses, und hält das Auge so, dass der kreisförmige Strich als eine gerade Linie erscheint, und der vordere Theil der Linie den hinteren genau deckt. Es ist dadurch jede Parallaxe

Fig. 59. Fig. 60.



Ablesung in der Literflasche.

Digitized by Google

vermieden. Die Flüssigkeit erscheint alsdann wie in Fig. 60. Die 1 und 2 Literflasche ist in den Figuren 61 und 62 abgebildet.

Ausser diesen Flaschen gebraucht man noch kleinere Flaschen zu 100, 200, 300, 500 cbcm, welche man in ähnlicher Weise darstellt. Diese Flaschen dienen dazu, um kleine Mengen Substanz in beliebige aliquote Theile zu theilen. Es giebt keine andere so genaue Methode der Eintheilung als diese, oder um sehr kleine Mengen einer Substanz

Fig. 61. Fig. 62.

Literflaschen.

allein herauszunehmen. Gesetzt, man wolle 1 mg Jodkalium allein haben, so nehme man 0·5 g Jodkalium, löse es in destillirtem Wasser und ergänze das Volum zu 500 cbcm. Ein mit der Pipette herausgezogenes Cubikcentimeter Flüssigkeit enthält alsdann genau 0·001 g Jodkalium. Oder man wolle das kohlensaure Natron bestimmen, welches in einer gegebenen Flüssigkeit, die man nicht ganz verwenden dürfe, enthalten ist, so verdünne man die Flüssigkeit auf 300 oder 500 cbcm, sauge mit der Pipette 100 cbcm heraus, titrire sie und multiplicire das Resultat mit 3 oder 5. Man hat alsdann noch Flüssigkeit genug übrig, um andere Bestandtheile darin zu bestimmen.

Die Literflaschen dienen zur Herstellung titrirter Flüssigkeiten mit

Digitized by Google

chemisch reinen gewogenen Substanzen, wie z. B. mit kohlensaurem Natron, Oxalsäure, doppelt chromsaurem Kali, arseniger Säure und ähnlichen. Um dagegen eine andere diesen Flüssigkeiten entgegenstehende und gleichwerthige Flüssigkeit darzustellen, bedient man sich der Mischflaschen und Mischcylinder (Figuren 63 u. 64). Die **Mischflasche** ist eine möglichst cylindrische Flasche von 1000 bis 1200 cbcm Inhalt und in Theile von 10 zu 10 cbcm graduirt. Man kann daraus immer die Menge der vor-

Fig. 63.

Mischflasche.

Fig. 64.

Mischcylinder.

handenen Flüssigkeit ablesen und die Zusätze berechnen. Einen ganz gleichen Zweck hat der **Mischcylinder**, der sich nur durch eine länger gestreckte Gestalt und grössere Abtheilungen auszeichnet. Er ist ebenfalls von 10 zu 10 cbcm graduirt und wird in gleicher Art wie die Mischflasche angewendet. Das Specielle seines Gebrauches wird in der Alkalimetrie an bestimmten Fällen gezeigt werden.

Digitized by Google

Gegen diese Art der Aichung mit Wasser von 14° R. hat Fresenius in der 5. Aufl. seiner Anleitung zur quantitativen Analyse (S. 33) einige Einwendungen gemacht. Er sagt dort: „Literflaschen und überhaupt Messgefässe so anzufertigen, wie es F. Mohr vorschlägt, dass ein Literkolben nicht 1000 g Wasser von + 4° C., sondern 1000 g Wasser von + 17·5° C. fasst, kann ich nicht rathen, indem dadurch der wissenschaftliche Begriff des Liter vernachlässigt und Nichtübereinstimmung der von verschiedenen Mechanikern angefertigten Messgefässe hervorgerufen wird. Ein Literkolben nach Mohr fasst 1001·2 wahre Cubikcentimeter. Ich halte es für unzweckmässig, wenn bei den zum Messen der Flüssigkeiten bestimmten Gefässen 1 cbcm eine andere Bedeutung hat, als bei den zum Messen der Gase dienenden, bei welchen man, da häufig Volumina auf Gewichte umzurechnen sind, vom wahren Cubikcentimeter nicht abgehen kann." Er räth deshalb bei einer Temperatur des Wassers von 16° C. für das Liter 999 (genau 998·981) g, für den Halbliterkolben 499·5 g u. s. w. anzuwenden, wodurch die Messkolben richtig würden.

Ich würde diese Einwände unbedenklich acceptiren, wenn dadurch der wissenschaftliche Begriff des Cubikcentimeters erhalten bliebe und nicht andere praktische Vortheile verloren gingen.

Es ist bekannt, dass das Kilogramm auf den luftleeren Raum bezogen ist. In dem Gesetze, welches im Zollparlament angenommen wurde, heisst es: Art. 5. „Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser im luftleeren Raume bei + 4 Grad des hunderttheiligen Thermometers ist das Gramm."

Dasselbe sagt Schumacher in seinem Jahrbuch für 1836 auf S. 237.

Wenn also im luftleeren Raume ein Volum von 1000 cbcm destillirten Wassers von + 4° C. gegen Platin ausgeglichen ist, so ist eigentlich das Wasser das Urgewicht und das Platingewicht nur die Kopie desselben. Beide Massen enthalten unter diesen Umständen gleichviel ponderable Substanz. Kommt aber die Wage mit den gleichschwebenden Stoffen in die Luft, so verliert das Liter Wasser mehr an Gewicht als das Platinkilogramm, und das Gleichgewicht ist gestört. Das Liter trockne Luft von 0° C. und 760 mm Druck wiegt nach Regnault 1·293187 g. Bei + 4° C. wiegt dasselbe $\frac{1{\cdot}293187}{1{\cdot}01464} = 1{\cdot}274$ g, und 1 cbcm Luft wiegt 0·001274 g.

Das Platinkilogramm der Archive zu Paris hat, wie wir gleich sehen werden, das specif. Gewicht 20·644, und es nimmt dadurch einen Raum ein von $\frac{1000}{20{\cdot}644} = 48{\cdot}4$ cbcm, vermöge dieses Volums verliert es 48·4 × 0·001274 = 0·0616 g an Gewicht in der Luft. Das ganze Liter verliert aber das volle Gewicht eines Liters Luft bei dieser Temperatur oder 1·274 g. Die Störung des Gleichgewichts beträgt also in der Luft 1·274 — 0·0616 = 1·2124 g, um die das Liter Wasser zu leicht erscheint. Man müsste also dieses Gewicht an Wasser dem Liter in der Luft

Digitized by Google

zufügen, um das Gleichgewicht herzustellen, hätte aber dann nicht 1000 cbcm, sondern 1001·2124 cbcm. Es bewirken also 1001·2124 g Wasser von + 4° C. in der Luft ebenso das Gleichgewicht, wie 1000 g Wasser von + 4° C. im luftleeren Raume. Um also das richtige Volum von 1000 cbcm durch Wasser von + 4° C. in der Luft herzustellen, muss man nicht 1000 g, sondern 998·788 g Gewicht auflegen, oder einfacher, man muss den Gewichtsverlust des Liters Wasser in der Luft, nämlich 1·2124 g, neben die Literflasche legen und dann erst den Rest des Gewichtes von 1000 g Platin durch Wasser von + 4° C. ausgleichen.

Nach Fresenius' Verfahren würde es genügen, wenn man 1000 g Wasser von + 4° C. auswöge, dann aber würde die Literflasche um 1·2124 cbcm zu gross ausfallen.

In der Wirklichkeit wird nun nicht mit Platinkilogrammen, deren Metallwerth schon tausend Francs oder 266⅔ Thaler = 800 Mark beträgt, abgewogen, sondern mit Gewichtsstücken von Messing von gewöhnlich unbekanntem specif. Gewicht. Nehmen wir dies zu 8·1 an, so nimmt ein Messingkilogramm ein Volum von $\frac{1000}{8{\cdot}1} = 121$ cbcm ein. Mit Erwärmung des Wassers über + 4° C. nimmt dessen Volum zu und seine Dichtheit ab; beide stehen im umgekehrten Verhältniss. Nimmt man bei irgend einer Temperatur diejenige Menge Wasser an Gewicht, welche seine Dichtheit oder specifisches Gewicht anzeigt, so bleibt das Volum ungeändert dasselbe wie bei + 4° C. Es werden also bei jeder Temperatur die Gewichtsmengen Wasser, welche bei dieser Temperatur sein specif. Gewicht anzeigt, immer das Volum des vollen Gewichtes (1000 g) bei + 4° C. besitzen. Die Dichtigkeit des Wassers gegen jene bei + 4° C. als Einheit ist bei 17° C. nach Hallstroem 0·998973; nach Stampfer 0·998763; nach Kopp 0·99887. Nehmen wir letztere Zahl als die zuverlässigere an, so haben 998·870 g Wasser bei + 17° C. dasselbe Volum, wie 1000 g bei + 4° C. Das Volum der Luft bei + 17° C. beträgt 1·06222, jenes bei 0° als Einheit genommen; das Gewicht eines Liters Luft bei 17° C. beträgt also $\frac{1{\cdot}293187}{1{\cdot}06222} = 1{\cdot}217$ g, also 1 cbcm ist gleich 0·001217 g. Das Messingkilogramm verliert in der Luft $121 \times 0{\cdot}001217 = 0{\cdot}146257$ g an Gewicht, das Liter Luft aber 1·217 g, folglich verliert das Liter Luft $1{\cdot}217 - 0{\cdot}1462 = 1{\cdot}0708$ g mehr als das Messinggewicht. Beim Gleichgewicht in der Luft enthält also das Liter Wasser von 17° C. diese Menge zuviel, und man muss sie ihm noch wegnehmen, um die Bedingungen der Wägung im leeren Raume herzustellen. Es müssen also noch den

998·870 g, welche das Liter Wasser bei 17° C. wiegt,
1·0708 g abgezogen werden, und dies

lässt 997·7992 g,

oder 997·8 g als diejenige Menge Wasser von 17° C., welche in der Luft

Digitized by Google

gewogen, denselben Raum einnehmen, wie 1000 g Wasser von + 4° C. im luftleeren Raume. Einfacher würde man die entsprechenden Gewichte neben die Literflasche und das volle Kilogramm von Messing auf die andere Schale legen und zwar

für 1	Liter	2·2	g
„ 0·5	„	1·2	„
„ 0·1	„	0·22	„
„ 0·01	„	0·022	„

Wenn man nach Borda auf derselben Schale wiegt, so hat man nach Wegnahme des tarirten Kilogramms 2·2 g an seine Stelle zu legen und dann den Rest mit Wasser von 17° C. auszugleichen. Es entsteht diese Correction aus der Addition von zwei Grössen, nämlich 1) jener Gewichtsmenge, um welche bei gleichem Volum das wärmere Wasser leichter ist als das von + 4° C., und 2) aus dem Gewichtsverlust, welchen bei der angenommenen Temperatur das Liter Wasser mehr erleidet, als das messingene Gewichtsstück. Hat man die Bestimmung der Maasse mit Wasser von 17° C. ohne Correction und in der Luft gemacht, so erhält man etwas zu grosse Cubikcentimeter, die aber durch Multiplication mit 1·0022 oder durch Division mit 0·9978 in wahre verwandelt werden. Bei alledem sind diese wahren Cubikcentimeter für die Maassanalyse nicht bequem anzuwenden, und das von mir angenommene Verfahren, die Maasse in der Luft mit dem vollen Gewichte Wasser von 17° oder 17·5° C. darzustellen, hat bestimmte praktische Vorzüge.

1) Man kann diese Maasse leicht einer Prüfung unterziehen, indem man das darin enthaltene Wasser oder das ausfliessende mit der darauf verzeichneten Zahl mit richtigen Gewichten vergleicht. Bei einer vorgenommenen Reduction muss man zugleich die Ausdehnungstabelle des Wassers und das specif. Gewicht der Gewichtsstücke kennen, die aber niemals auf der Flasche verzeichnet sind. Jede fernere und schärfere Bestimmung der Ausdehnung des Wassers macht die vorhandenen reducirten Flaschen unrichtig.

2) Man kann mit den Flaschen und Pipetten sehr scharf das specif. Gewicht von Flüssigkeiten bei der angenommenen mittleren Temperatur bestimmen, indem man das absolute Gewicht der Flüssigkeit mit 1000 oder mit 100 dividirt, d. h. 3 oder 2 Stellen nach links mit dem Komma abschneidet. Bei den reducirten Flaschen muss man mit 997·8 oder mit 99·78 dividiren, was jedenfalls unbequem ist, und es müssen auch diese Zahlen auf den Flaschen notirt sein.

3) Die von Fresenius befürchtete Verwechslung der verschiedenen Cubikcentimeter beim Messen von Flüssigkeiten und Gasen kann nicht vorkommen, denn die zur Maassanalyse bestimmten Flaschen, Pipetten und Büretten können gar nicht zum Messen von Gasen

Digitized by Google

verwendet werden, weil sie oberhalb der Marke und die Büretten unterhalb der Theilung unbekannte und ungemessene Hohlräume enthalten, welche jede Verwendung zur Messung ausschliessen. Ebensowenig können Detonationsröhren, Gascylinder und Glocken zum Messen von Flüssigkeiten verwendet werden, weil sie keine Abflussvorrichtung haben, oben geschlossen sind und beim Umkehren die Zahlen auf dem Kopfe stehend zeigen.

Detonationsröhren und Gascylinder fertige ich mit der vollen Correction an, und diese können auch ihrer Form nach mit den Messapparaten für Flüssigkeiten nicht verglichen werden, sind mit Cubikcentimetern bezeichnet, während die maassanalytischen Apparate, um jeden Zweifel auszuschliessen, mit „1000 g Wasser bei 14° R." bezeichnet sind. Es ist mir noch kein Fall vorgekommen, wo eine Messung von Gasen mit einer maassanalytischen Operation zusammen hätte stattfinden müssen, und wenn ein solcher Fall vorkäme, so würden die Gase nicht in Büretten aus dem oben angeführten Grunde gesammelt und gemessen werden können. Ueberhaupt aber werden Gase nie bei normalen Constanten von 0° C. und 760 mm Druck gemessen und müssen immer durch Rechnung darauf reducirt werden, und da wäre dann selbst die Anbringung der obigen Correction noch immer sehr leicht, und nicht mit der Unbequemlichkeit zu vergleichen, dass an der Bürette keine einzige Zahl direct mit Gewicht verglichen werden könnte.

Es liesse sich noch darüber streiten, ob die französische Maass- und Gewichtscommission richtig gegriffen hätte, als sie die Reduction auf den luftleeren Raum und nicht auf eine Luft von bekannten und leicht herzustellenden Constanten angenommen hat. Wägen im luftleeren Raum ist absolut unmöglich. Auch konnte man damals einen vollkommen luftleeren Raum noch nicht herstellen, und kannte auch nicht das Gewicht eines Liters Luft, wie es jetzt aus den Versuchen von Regnault hervorgegangen ist; endlich ist es sehr fraglich, ob die Reduction auf den luftleeren Raum wirklich richtig ausgeführt worden ist, da das specif. Gewicht des Platinkilogramms der Archive gar nicht bestimmt worden war.

Als der Etatsrath H. C. Schumacher in Altona im Jahre 1835 sein Platinkilogramm mit jenem der Archive in Paris vergleichen wollte, zeigte sich, als das gesetzliche Kilogramm der Archive aus Schrank und Kasten herausgenommen war, beim blossen Anblick, dass der Cubikinhalt des Kilogramms der Archive grösser war, als der von seinem von Gambey angefertigten Kilogramm, obgleich beide aus Platin und in gleicher Gestalt gearbeitet waren. Einen Vergleich durch Wägung in der Luft vorzunehmen, konnte zu nichts führen, da sie ein ungleiches Volum hatten, also ungleiche Gewichtsverluste in der Luft erlitten. Merkwürdigerweise war das specif. Gewicht des Kilogramms der Archive gar nicht bestimmt worden, und durfte auch jetzt nicht wegen der Wichtigkeit des Stückes durch Wägen in Wasser bestimmt werden. Es blieb

Digitized by Google

also nichts übrig, als das Volum desselben durch trockne Messungen zu bestimmen, wozu ein von Gambey angefertigter mikrometrischer Apparat benutzt wurde. Aus einer grossen Anzahl von Messungen an verschiedenen Stellen ergab sich der Cubikinhalt des Kilogramms des Archivs zu 48615·4 cbmm und jenes von Schumacher zu 47314·4 cbmm, und durch Division dieser mit 1000 dividirten Zahlen, um die Cubikmillimeter in Cubikcentimeter zu verwandeln, also von 48·6154 und 47·3144 in 1000 ergab sich das specifische Gewicht

des Kilogramms der Archive = 20·644
„ „ von Schumacher = 21·212.

Jetzt erst war eine Vergleichung auf der Wage möglich. Es bestand nämlich das Kilogramm der Archive aus Jeannetty'schem mit Arsenik dargestelltem etwas porösem Platin, jenes von Schumacher aus geschweisstem Wollaston'schen Platin, und wahrscheinlich würde ein solches aus geschmolzenem Deville'schen Platin eine noch höhere Zahl ergeben haben.

Das erste dargestellte Liter war kein Hohlmaass, sondern ein körperliches Liter, ein Cylinder von 0·1 m Höhe und 0·1 m Quadrat Grundfläche; diese wurde durch einen Kreis von 112·838 mm Durchmesser erhalten, dessen Messung durch einen mikrometrischen Apparat geschah. Dieses Liter ist unmittelbar von dem Urmaass des Meters abgenommen und hat noch keine bestimmte Beziehung zu Gewicht; dagegen hat umgekehrt das Gewicht eine bestimmte Beziehung zum Meter, und zwar gerade diejenige, welche man absichtlich hineingelegt hat. Es lag bloss an der Unmöglichkeit ein Hohlmaass von 0·1 m Würfel mit derselben Genauigkeit anzufertigen, als man ein massives Liter auf der Drehbank als Cylinder herstellen konnte, dass man den ersten Weg gewählt hat. Indem man dieses massive Liter in Wasser von + 4° C. eintauchte, bestimmte man seinen Gewichtsverlust, der dem absoluten Gewichte des verdrängten Wassers gleich war, durch das aufzulegende Gewicht von Platin und nannte dies Kilogramm. Hierbei wurde das massive Liter erst in der Luft, dann in Wasser von + 4°C. gewogen; das Platingewicht schwebte in jedem Falle in der Luft und verlor dadurch die oben berechneten 0·0616 g an Gewicht. Diese musste man ihm zulegen, ohne sie damit zu einem Stücke zu vereinigen, wenn das blose Gewichtsstück für den leeren Raum gelten sollte. Das war jedoch unmöglich, denn man hatte noch kein Grammgewicht, welches erst aus dem fertigen und richtigen Kilogramm durch Unterabtheilung gewonnen werden konnte; da aber das specifische Gewicht des Platinkilogramms gar nicht bestimmt worden ist, so war auch diese Korrection unmöglich, weil man sein Volum nicht kannte, was erst später durch Schumacher festgestellt wurde. Man sieht also, in welche Schwierigkeiten man sich durch die Reduction auf den luftleeren Raum verstrickte und dass man zugleich jede spätere Verification auf diesem Wege ausschloss. Das wahre Kilogramm wäre viel zugänglicher geworden, wenn man den Gewichtsverlust

Digitized by Google

des Liters in Wasser von + 4° C. in Messing von einer bestimmten Zusammensetzung und festgestelltem specifischen Gewicht bei + 4° C. und 760 mm Druck festgestellt, und dann dieses Messingkilogramm bei derselben Konstanten der Dauerhaftigkeit wegen in Platin kopirt hätte. Da wir nur in der Luft wägen können, so wiegt das Platinkilogramm der Archive gar nicht 1000 g, sondern 1000 — 0·0616 = 999·9384 g, oder die Reduction auf den luftleeren Raum ist eine Täuschung. Will man nun das Platinkilogramm in Messing von dem specifischen Gewicht 8·1 kopiren, so muss man auf die Schale, worauf das Messing liegt, erst ein Gewicht von 0·092554 g legen und dann das Messing dem Platin gleich machen. Es verliert nämlich das Kilogramm von Messing mit seinem 121 cbcm Volum 0·154154 g an Gewicht, das Platin aber 0·0616; also das Messing verliert durch die Gegenwart der Luft mehr an Gewicht 0·154154 — 0·0616 = 0·092554 g. Legen wir diese in besonderen Stücken neben das Messing, so ist die Wägung auf den luftleeren Raum gestellt und beide Gewichtsstücke enthalten absolut gleichviel wägbare Substanz, indem wir den Auftrieb der Luft durch das zugelegte Gewicht ausgeglichen hatten. Ob das aber jemals geschehen ist, bleibt sehr fraglich, und mit dem neuen Messinggewichte kann man doch immer nur in der Luft wägen. Ueberhaupt ist die Beziehung der ponderablen Substanz in 1 Liter Wasser von + 4° C. zu einem Stück Metall eine rein praktische und keine wissenschaftliche, wie etwa die Verhältnisse der Atomgewichte, die specifische Wärme u. a., die sich natürlich nur auf den leeren Raum beziehen können. Ein so dargestelltes Messingkilogramm, welches ersichtlich $92^1/_2$ mg leichter wäre als das Platinkilogramm, würde kein Physiker oder Chemiker annehmen, denn damit wäre er verurtheilt, immer auf den luftleeren Raum zu reduciren. Es ist aber selbst bei wissenschaftlichen Arbeiten als eine Ausnahme anzusehen, dass man diese Reduction vornimmt, und häufig ist es nur Ostenstation und Scheingelehrsamkeit. Im lufterfüllten Raume kann und muss man wägen, und alle diese Wägungen sind mit den kleinen Fehlern behaftet, welche aus dem ungleichen specifischen Gewichte von dem zu wägenden Stoffe und den Gewichtsstücken und aus den wechselnden Konstanten der Luft entspringen; aber darüber kommen wir nicht hinaus, und müssen es als eine absolute Nothwendigkeit betrachten, wie das Athmen und Leben im lufterfüllten Raume.

Das titrimetrische System.

Ursprünglich stellte man die titrirten Flüssigkeiten in solchen Stärken dar, dass sie bei Anwendung ganzer Gramme Substanz Procente eines

Digitized by Google

bestimmten Körpers anzeigten. Man hatte deshalb für kohlensaures Natron eine andere Flüssigkeit als für kohlensaures Kali, und ebenso für Kalk und Ammoniak wieder andere. So viel mir bekannt ist, war John Joseph Griffin in London der Erste, welcher das atomistische System in die Maassanalyse einführte. Nach demselben enthält jede Titrirflüssigkeit in einem Liter ein Ganzes oder ein Zehntel Atom in Grammen ausgedrückt. Diejenigen Flüssigkeiten, welche 1 Atom im Liter enthalten, heissen Normale, und die, welche $^1/_{10}$ Atom im Liter enthalten, heissen Zehntelnormale. Zu den empfindlichsten Reactionen wählt man die zehntelnormalen und zu den minder empfindlichen die normalen Lösungen.

Ein specieller Fall wird dies deutlicher machen. Die krystallisirte Oxalsäure ($C_2O_3 + 3$ Aq.) hat das Atomgewicht 63. Löst man 63 g krystallisirte Oxalsäure zu einem Liter auf, so sättigt dieses Liter Flüssigkeit 1 Atom von jedem alkalischen Körper, und 100 cbcm normale Oxalsäurelösung sättigen $^1/_{10}$ Atom eines solchen. Es werden also von 100 cbcm Normaloxalsäure 6·911 g kohlensaures Kali, 5·3 g kohlensaures Natron, 2·8 g Aetzkalk, 1·7 g reines Ammoniak gesättigt. Wägt man nun die zu prüfenden Körper zu $^1/_{10}$ Atom ab, und bedient man sich einer 100 cbcm enthaltenden Bürette, so werden die zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter, die im Verlaufe des Werkes immer mit cbcm bezeichnet werden, genau die Procente desjenigen Körpers angeben, dessen Atomgewicht man abgewogen hat. Wollte man bei kohlensaurem Kali die Procente dieses Salzes erfahren, so würde man 6·911 g abwägen; wollte man das reine Kali erfahren, so würde man 4·711 g abwägen und wollte man endlich die Procente Kohlensäure messen, so würde man 2·2 g abwägen, weil das Atomgewicht der Kohlensäure 22 ist.

Würde man andererseits eine alkalische Lösung von 53 g reinen kohlensauren Natrons zu 1 Liter verdünnt bereiten, so würden 100 cbcm dieser Lösung $^1/_{10}$ Atom einer jeden Säure sättigen. Man müsste alsdann von den zu messenden Säuren die Schwefelsäure zu 4 g abwägen, wenn man Procente von wasserleerer Schwefelsäure erfahren wollte; zu 4·9 g, wenn man Procente des Monohydrats suchte. Ebenso müsste man von Salpetersäure 5·4 g, von Salzsäure 3·646 g abwägen, um die Procente dieser Körper zu erfahren. In dieser Art bestimmt man mit einer normalen Säure sämmtliche Alkalien und Erden, und mit einem normalen Alkali sämmtliche Säuren.

Es gilt deshalb die folgende Regel:

1) Bei normalen Flüssigkeiten wägt man $^1/_{10}$ Atom des gesuchten Körpers ab, und die verbrauchten Cubikcentimeter zeigen unmittelbar Procente des Körpers an, mit dessen Atomgewicht man abgewogen hat.

2) Bei Zehntelflüssigkeiten wägt man $^1/_{100}$ Atom des gesuchten Körpers ab, und die verbrauchten Cubikcen-

Digitized by Google

timeter zeigen die Procente des Körpers an, mit dessen Atomgewicht man abgewogen hat.

Durch dieses System wird die Anzahl der Titrirflüssigkeiten auf die kleinste Zahl beschränkt, und es entsteht eine Klarheit in der Beurtheilung des Zusammenhanges der Erscheinungen mit ihren Berechnungen, die nichts zu wünschen übrig lässt.

Für Fabrikanten und für solche Geschäfte, wo dieselbe Arbeit sich häufig wiederholt, ist es zweckmässig, die Atomgewichte in eigens zurechtgemachten Gewichtsstücken zu besitzen, die man ohne Weiteres auf die im Gleichgewichte stehende Wage zu legen hat. Man stellt sie am besten aus Argentanblech dar, welches sich durch seine Härte, Politur und Indifferenz gegen Feuchtigkeit besonders dazu eignet, weit besser als Silberblech. Diese Platten geben auch einen anschaulichen Begriff von der relativen Grösse der Atomgewichte (Fig. 65 und 66).

Fig. 65.

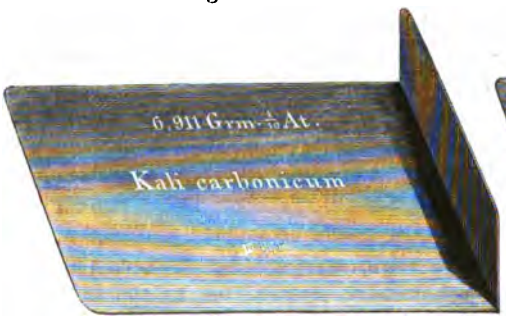
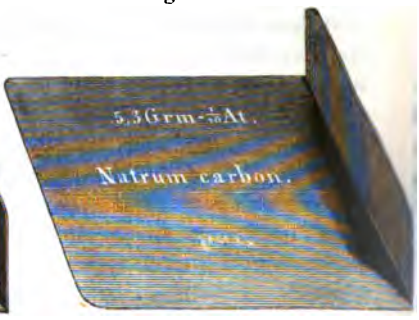


Fig. 66.



Atomgewichte zum Abwägen.

Es gibt aber auch viele Fälle, wo man nicht gerade ein bestimmtes Gewicht nehmen kann, sondern den Gehalt an einem gegebenen Objecte finden will. In diesem Falle findet eine einfache Berechnung statt nach den ursprünglichen Zahlen der Atomgewichte. Gesetzt, man hätte zu einer unbestimmten Menge kohlensauren Kalis 45 cbcm normale Säure verbraucht, so hat man den Ansatz: 100 cbcm : 6·911 kohlensaurem Kali = 45 cbcm : x kohlensaurem Kali, woraus $x = \frac{6{\cdot}911 \,.\, 45}{100} = 3{\cdot}109$ g kohlensaurem Kali gefunden wird.

Um diese Proportionalrechnung in eine einfache Addition zu verwandeln, kann man im Voraus die Berechnung auf die neun Ziffern ausführen. Wir wissen, dass 1000 cbcm Probesäure 69·11 g kohlensaures Kali anzeigen: jeder cbcm zeigt also $\frac{69{\cdot}11}{1000} = 0{\cdot}06911$ g kohlensaures Kali an. Den Werth eines Cubikcentimeters Probeflüssigkeit erhält man immer, wenn man bei normalen Flüssigkeiten das Atomgewicht mit den

Digitized by Google

Einern auf die dritte Decimalstelle, bei $^1/_{10}$ normalen auf die vierte setzt. Wir erhalten also eine Tafel von folgender Gestalt für normal:

	Cubikcentimeter								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlensaures Kali	0·06911	0·13822	0·20733	0·27644	0·34555	0·41466	0·48377	0·55288	0·62199

Berechnen wir nach dieser Tafel die beispielsweise angenommenen 45 cbcm, so haben wir

40 cbcm = 2·7644 (nämlich in der Kolumne 4 das Komma eine Stelle rechts)

5 cbcm = 0·3455

macht 3·1099 g, wie oben.

Es ist demnach in allen Fällen die Berechnung in eine einfache Addition verwandelt, welche eben so genau ist wie die Proportionalrechnung, wenn man die ganzen Atomgewichte in die Tafel aufnimmt. Die hierzu dienlichen Tafeln sind am Ende des Werkes beigefügt.

Ueber die verschiedenen Arten der Maassanalyse.

Im Verlaufe des Werkes wird man leicht die Beobachtung machen, dass nicht alle Bestimmungen in derselben Art ausgeführt werden.

Zunächst unterscheiden wir die

directe Bestimmung und diejenige durch die Restmethode.

Die directe Bestimmung ermittelt die Menge des zu suchenden Körpers durch die Wirkung auf ihn selbst oder eine äquivalente Menge eines durch ihn ausgeschiedenen anderen Körpers. Die sichtbare Erscheinung tritt ein, wenn diese Wirkung vollendet ist. So tritt z. B. die rothe Farbe des Chamäleons auf, wenn das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist; es tritt die rothe Farbe der Lackmustinctur ein, wenn das Alkali gesättigt und ein kleiner Ueberschuss von Säure vorhanden ist. Die directe Methode ist theoretisch die sicherste und man muss ihr a priori den Vorzug vor anderen Methoden geben. Bei der directen Methode steigt die Menge der zu verbrauchenden Maassflüssigkeit in gleichem Verhältnisse mit dem zu bestimmenden Körper selbst. Der zweite Fall, dass man nicht auf den Körper selbst wirkt, sondern auf eine äquivalente Menge

Digitized by Google

eines anderen Körpers, tritt ein, wenn ein Körper wegen seiner Unlöslichkeit direct nicht gemessen werden kann. Alle Hyperoxyde, viele Säuren (Chromsäure, Chlorsäure, Jodsäure) entwickeln mit starker Salzsäure gekocht eine zu ihrem Sauerstoffgehalt in einem gewissen Verhältniss stehende Menge Chlorgas. Bestimmt man dieses Chlor durch eine directe Methode, so muss auch die Bestimmung des Körpers, von welchem das Chlor in Freiheit gesetzt worden, noch als direct angesehen werden, obgleich das Resultat auf einem Umwege erhalten wurde. Das Chlor lässt sich aber nicht so scharf bestimmen wie das Jod, und man kann im vorliegenden Falle das Chlor von Jodkalium absorbiren lassen, und dann das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron bestimmen. Auch diese Bestimmung muss noch für direct in Bezug auf den ursprünglichen Körper angesehen werden, weil die Menge der Maassflüssigkeit mit der Menge des Körpers verhältnissmässig steigt und fällt.

Häufig nennt man auch den eben erwähnten zweiten Fall (Chlor) und dritten Fall (Jod) eine indirecte Bestimmung, was in Bezug auf den Körper sprachrichtig ist, während wir hier den Ausdruck direct nur im Gegensatze zur Restanalyse anwenden.

Bei der Restanalyse wird der Körper nicht selbst gemessen, sondern nur der Rest eines anderen Körpers, der in einer bestimmten Menge zugesetzt nicht ganz von dem zu messenden Körper verändert oder zerstört worden ist. Z. B. Braunstein kann nicht durch eine eben genügende Menge Oxalsäure oder Eisenoxydulsalz zersetzt werden, sondern nur durch einen Ueberschuss. Misst man diesen Ueberschuss zurück, so erhält man durch Abzug dieses Restes das Maass des zu bestimmenden Körpers.

Nach der Zerstörung des Manganhyperoxyds durch Oxalsäure oder Eisenoxydulsalz hat man es nicht mehr mit einem Sauerstoff abgebenden, sondern mit einem Sauerstoff aufnehmenden Körper zu thun, dessen Menge durch einen oxydirenden Körper, hier Chamäleon, bestimmt wird. Kalkspath, Strontianit, Witherit können nicht durch eine eben genügende Menge Salzsäure gelöst werden, sondern nur durch Erhitzen mit einer überschüssigen, aber gemessenen Menge Salzsäure. Bestimmt man nun den überschüssigen Antheil der Säure durch Ammoniak oder Kali, oder Baryt, so erhält man das Maass des Körpers in der angewandten Säure weniger dem zugesetzten Alkali. Die Restmethode gestattet, wie der zweite und dritte Fall der directen Bestimmung, die Bestimmung einer grossen Menge verschiedenartiger Körper durch die Wechselwirkung zweier Körper, die immer dieselben bleiben, auszuführen. Alle Sauerstoff oder Chlor abgebenden Körper, welche im Stande sind Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, können durch Messung des Restes an Eisenoxydulsalz in ganz gleicher Art bestimmt werden.

Sehr häufig kann man eine Bestimmung sowohl auf dem einen als dem anderen Wege vornehmen. Kocht man Braunstein mit Salzsäure und bestimmt das ausgeschiedene Chlor oder Jod, so ist die Bestimmung

Digitized by Google

eine directe; zersetzt man den Braunstein durch eine gemessene oder gewogene Menge von Oxalsäure oder Eisenoxydulsalz und bestimmt den Rest eines dieser Stoffe durch Chamäleon, so hat man eine Restanalyse.

Die schönsten maassanalytischen Arbeiten werden durch eine Erscheinung geschlossen, welche in der Flüssigkeit selbst eintritt. Man hat deshalb nach jedem Zusatze nur zu beobachten, aber keine besondere Handlung auszuführen.

Sobald alles Eisenoxydul oder alle Oxalsäure oxydirt ist, bleibt die rothe Farbe des Chamäleons sichtbar und die Operation ist beendigt.

In den meisten Fällen muss man einen Körper zusetzen, der durch seine sichtbare Veränderung das Ende der Operation anzeigt. Die Sättigung von Säuren und Alkalien bietet keine den Sinnen wahrnehmbare Erscheinung dar. Setzt man aber Lackmustinctur zu, so gibt diese durch ihre Farbe Anzeige über den Stand und das Ende der Operation. Einen solchen Körper nennt man Indicator.

Jodlösung ist zwar gelblich gefärbt, allein bei sehr starker Verdünnung kaum mehr sichtbar. Gibt man Stärkelösung hinzu, so erhält man ein viel lebhafteres Farbenspiel als ohne dieselbe, und die Stärke ist hier der Indicator.

Wenn Chlormetalle durch Silberlösung gefällt werden, ist einfach chromsaures Kali der Indicator.

In der Regel soll die Erscheinung, welche das Ende anzeigt, in der Flüssigkeit selbst eintreten. Es gibt aber viele Fälle, wo dies nicht thunlich ist. In diesem Falle bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einen Porzellanteller, und setzt nun von einem anderen Körper mit einem Glasstabe etwas hinzu, um das Ende der Erscheinung zu beurtheilen. Man nennt diese Reaction im Kleinen eine Tüpfelanalyse.

Chromsäure oxydirt Eisenoxydul in saurer Lösung, und man bestimmt mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali das Eisenoxydul. Das Ende der Erscheinung, dass nämlich kein Eisenoxydul mehr vorhanden sei, kann man nicht mit den Augen wahrnehmen.

Nun gibt rothes Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen eine blaue Fällung, allein man kann von vornherein zu dem Versuche kein rothes Blutlaugensalz setzen, weil man ja nur den Zeitpunkt erkennen will, wo die Flüssigkeit keine blaue Färbung mehr gibt, und sie im Beginne auf jeden Fall eine sehr starke Reaction gibt.

Man muss also die Probe ausserhalb des Versuches auf einem Teller vornehmen. Dieser Fall ist noch günstig. Es gibt aber Fälle, wo man zu jedem Versuche eine Filtration vornehmen muss, wenn nämlich ein in der Flüssigkeit befindlicher Niederschlag selbst von dem Indicator verändert wird.

Man wolle Phosphorsäure durch essigsaures Eisenoxyd bestimmen. Das Ende der Operation ist eingetreten, wenn alle Phosphorsäure gefällt und etwas Eisenoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Das Eisenoxyd kann durch gewöhnliches Blutlaugensalz angezeigt werden, allein man

Digitized by Google

kann dieses nicht in die Flüssigkeit selbst bringen, weil auch das phosphorsaure Eisenoxyd davon blau gefärbt wird. Man wendet die Betupfung mit Filtration an.

Die Tüpfelanalysen sind mühsamer und im Allgemeinen auch unsicherer, als jene mit Beobachtung in der Flüssigkeit selbst. Man verliert immer einen Theil der Substanz, den man nicht in Rechnung bringen kann; man ist leicht dem Falle ausgesetzt, dass man den richtigen Punkt übersprungen hat. Wenn ein kleiner Theil der Flüssigkeit schon die Erscheinung zeigt, so ist in der ganzen Flüssigkeit schon eine grössere Menge des zu messenden Körpers vorhanden, und dieser Ueberschuss beträgt absolut um so mehr, je mehr man Flüssigkeit hat. Bei der Betupfungsanalyse thut Uebung und Aufmerksamkeit sehr viel, durch welche man die Mängel der Methode ausgleichen muss, während eine gute Methode, wie die Bestimmungen durch Jod mittelst Stärke, oder von Chlor durch Silber mittelst chromsauren Kalis als Indicator, selbst in den Händen eines Neulings richtige Zahlen gibt.

In Bezug auf die Natur der Maassflüssigkeiten unterscheidet man die Flüssigkeiten im System und die empirischen Flüssigkeiten. Die nach dem System dargestellten Maassflüssigkeiten enthalten 1 Atom oder $^1/_{10}$ Atom Substanz, in Grammen ausgedrückt, auf 1 Liter Raum. Jedes Cubikcentimeter enthält $^1/_{1000}$ oder $^1/_{10000}$ Atom Substanz und zeigt ebenfalls $^1/_{1000}$ oder $^1/_{10000}$ Atom, in Grammen ausgedrückt, von der zu bestimmenden Substanz an. Die systematischen Flüssigkeiten werden aus reinen Substanzen dem Gewichte nach bereitet und bedürfen keiner Prüfung, wenn die Substanz rein war. Im Allgemeinen kann man leichter bestimmen, ob eine Substanz rein ist, als ob sie eine äquivalente Menge einer anderen sättigt. Prüft man eine frisch bereitete Normal- oder Zehntelnormalflüssigkeit, so stellt man die Reinheit der Substanz in Zweifel, die doch eigentlich ausser allem Zweifel stehen soll. Prüft man die Stärke einer frisch bereiteten Maassflüssigkeit mit gewogenen Mengen einer anderen Substanz und erhält man Resultate, die im System nicht möglich sind, so war eine Substanz unrein. Welche es war, kann man nicht durch die Maassanalyse bestimmen, sondern muss anderweitig durch chemische Versuche festgestellt werden. Hat eine systematische Flüssigkeit längere Zeit gestanden, so dass sie durch Verdunstung, Oxydation oder Entmischung verändert sein kann, so prüft man sie gegen gewogene chemisch reine Stoffe. Man nennt dieses Verfahren Urprüfung. Man verzichtet dann auf den Vortheil der ersten Darstellung aus reinen Stoffen und bestimmt in der weiter unten beschriebenen Weise den Factor, mit dem ihre Mengen multiplicirt werden müssen, um normal oder zehntelnormal zu geben.

Empirische Flüssigkeiten nennt man solche, welche im Liter 10 g, also im Cubikcentimeter 10 mg Substanz enthalten, oder von denen 1 cbcm 10 mg eines anderen Stoffes anzeigt. Man bedient sich dieser Flüssigkeiten in technischen Etablissements, Fabriken, Hütten,

Digitized by Google

wo nur einerlei Stoffe oder nur wenige bestimmt werden. Man umgeht dadurch die Anwendung der Tafeln, hat die Substanzen nicht nach dem Atomgewicht, sondern in ganzen Grammen abzuwägen, und kann dennoch Procente des zu bestimmenden Körpers ablesen. Hat man eine Säure, von welcher 100 cbcm genau 1 g reines kohlensaures Natron sättigen, und wägt man nun 1 g einer Soda von unbekanntem Gehalte ab, so sind die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure die Procente an reinem kohlensauren Natron. Man kann diese Flüssigkeit aber nicht für kohlensaures Kali gebrauchen, oder muss die abzuwägende Menge desselben berechnen, wodurch man unbemerkt wieder in das System einrückt. Das System erlaubt eine Säure für alle Basen und ein Alkali für alle Säuren zu haben. Von empirischer Flüssigkeit gehört zu jedem Alkali und zu jeder Säure eine besondere Flüssigkeit. Die empirische Flüssigkeit ist also anwendbar, wo man nur mit einer Substanz zu arbeiten hat. In der Sodafabrik kommt kein Kali vor und deshalb kann man sich der empirischen Lösung bedienen.

Ganz unbestimmte Flüssigkeiten sind solche, von deren Zusammensetzung dem Gewichte nach man nichts weiss, oder die weder im System, noch empirisch richtig sind. Man bestimmt ihren Werth mit abgewogenen Mengen einer reinen Titersubstanz und berechnet den Factor, wornach sie normal oder zehntelnormal werden. Hat man nur immer einen und denselben Körper zu bestimmen, so berechnet man den Werth eines Cubikcentimeters auf diesen Körper, und bemerkt ihn an der Flasche. Man nennt dies den Titer nehmen. Aendert man den Werth der Flüssigkeit durch Verdünnen oder Zusatz von Substanz, bis er einer bestimmten Bedingung entspricht, so nennt man dies den Titer stellen.

Analysen ohne Büretten.

Man kann alle Analysen ohne Büretten, Literflaschen und Pipetten machen, wenn man die verbrauchten Mengen der Maassflüssigkeit abwägt statt abmisst.

Die ganze Operation und Erscheinung bleibt dieselbe, nur wägt man die Maassflüssigkeit ab. Man bedarf dazu eines Gefässes, aus dem man die Maassflüssigkeit im Strahl und tropfenweise ausgiessen kann, ohne etwas zu verlieren.

Man bedient sich dazu am besten eines dünnwandigen Glases von etwa 300 cbcm Inhalt, welches mit einem Korke versehen ist, durch

Digitized by Google

welchen die Ausflussröhre und die Röhre mit der Blasekugel geht (Fig. 67). Drückt man auf die Kautschukkugel, so fliesst Flüssigkeit aus, und zwar so genau nach dem Willen des Arbeitenden, dass man Theile eines Tropfens abstreichen kann. Titernehmung und Analyse geschehen nach derselben Art. Man bestimmt das Gewicht der Flasche mit Inhalt auf einer etwas grösseren empfindlichen Wage, ruft dann die Enderscheinung hervor und wägt wieder. Die Differenz beider Zahlen ist die verbrauchte Menge, und zwar sehr genau. Man ist dabei unabhängig von der Veränderung, welche die Flüssigkeit durch Erwärmung oder Abkühlung, aber nicht durch Verdunstung, Oxydation und Zersetzung erleidet. Bei Anwendung der Methode wird man sich bald überzeugen, dass man einen wesentlichen Vortheil der Maassanalyse, nämlich den Gewinn an Zeit, ganz aus der Hand gibt. So viel Zeit eine Wägung mehr als eine Ablesung an der Bürette in Anspruch nimmt, so viel verliert man bei jeder Operation, und dies addirt sich, wenn man viel arbeitet.

Fig. 67.

Flaschenbürette.

Es soll hier nur die Möglichkeit in einem besonderen Falle beschrieben, aber nicht empfohlen werden.

Analysen ohne Gewichte.

(Preismethode.)

Eine Bestimmung dem Gewichte nach, ohne Anwendung von Gewichten, erscheint sonderbar und ist dennoch ganz einfach, ja eben so genau als mit Anwendung der genauesten Gewichte. Man bedarf nur einer guten Wage und reiner Titersubstanzen.

Man lege auf die beiden Schalen einer gleicharmigen Wage auf die linke Seite eine beliebige Menge einer reinen Titersubstanz und auf die rechte Seite die gleiche Menge der zu prüfenden Substanz. Dann rufe man die Enderscheinungen mit einer beliebig starken Maassflüssigkeit hervor. Die Cubikcentimeter für die zu untersuchende Substanz dividirt durch die Cubikcentimeter der reinen Substanz stellen den Gehalt der zu untersuchenden Substanz an der reinen in Gestalt eines Bruches dar, den man leicht in Procente verwandeln kann.

Gesetzt, man habe gleichviel von chemisch reinem kohlensauren Natron und von einer käuflichen Soda abgewogen; die chemisch reine

Digitized by Google

Substanz habe 48 cbcm einer beliebigen Säure, die Soda 36 cbcm derselben Säure aus derselben Bürette verbraucht, so ist der Gehalt der Soda an reinem kohlensauren Natron $\frac{36}{48} = 75$ Procent.

Folgender Versuch wurde ausgeführt. Ein kleiner Ring von Eisendraht wurde auf die Wage gelegt und sein Gewicht auf der anderen Seite mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak ausgeglichen. Der Eisendraht wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali oxydirt, bis die Betupfung mit Kaliumeisencyanid keine Bläuung mehr erzeugte. Es wurden 59·4 cbcm Chromlösung verbraucht. Zu dem gleichen Gewichte Eisendoppelsalz wurden 8·5 cbcm derselben aber unbekannten Chromlösung verbraucht. Der Eisengehalt des Eisendoppelsalzes wäre demnach $\frac{8{\cdot}5}{59{\cdot}4}$ oder 14·309 Procent; nach der Formel 14·286. Der Zusammenhang ist einleuchtend.

Die Menge der Maassflüssigkeit für die reine Substanz stellt 100 Procent vor; eine gleiche Menge unreiner Substanz muss so viel weniger Maassflüssigkeit gebrauchen, als sie weniger von der reinen Substanz enthält. Man ist von der Stärke der Maassflüssigkeit ganz unabhängig und vermeidet auch die Fehler der Eintheilung eines Gewichtssatzes. Es kommt nur darauf an, zwei ganz gleiche Mengen abzuwägen, was durch doppelte Wägung auf derselben Schale geschehen kann. In diesem Falle braucht die Wage nicht einmal gleicharmig, sondern nur empfindlich zu sein.

Wenn man so verfährt, wie eben beschrieben wurde, so setzt jeder Versuch eine besondere Titernahme voraus. Allein auch diese lässt sich vermeiden, wenn man die linke Seite der Wage mit einem beliebigen bleibenden Stücke, z. B. einem Knopf, belastet, und nun auf der rechten Schale einmal die reine Titersubstanz, das andere Mal die zu prüfende Substanz ins Gleichgewicht bringt. Die für das Gewicht der reinen Substanz gefundene Zahl Cubikcentimeter gilt für die ganze Menge der ihrer Stärke nach ganz unbekannten Maassflüssigkeit und für die Substanz, die als Titer gedient hat. Man hat also auf der Flasche nur zu bemerken, was für eine Flüssigkeit darin ist, dann die Natur der Titersubstanz und die Anzahl der Cubikcentimeter, die dem constanten Gewichte entsprechen. Diese Zahl ist immer der Divisor zu den Cubikcentimetern für ein gleiches Gewicht einer unreinen Substanz, worin man die Procente der reinen Titersubstanz sucht.

Die Anwendung dieser Methode setzt bis hierher den Besitz reiner Titersubstanzen voraus, die sich abwägen lassen. Kann man solche nicht darstellen, so kann man sich anderer reiner Stoffe bedienen, die zu den zu bestimmenden in einem bekannten Verhältniss stehen.

Wenn man reines wasserleeres Manganhyperoxyd besässe, so würde es die Titersubstanz zu den Braunsteinanalysen sein, und man könnte

Digitized by Google

aus der Abmessung gleicher Mengen MnO_2 und Braunsteinpulvers den Gehalt des letzteren an ersterem finden. Es lässt sich aber MnO_2 im reinen Zustande und wasserfrei nicht darstellen. An dessen Stelle nehme man z. B. saures chromsaures Kali, weil sich dieser Körper durch eine gemeinschaftliche Substanz, Eisenoxydulsalze, zersetzen lässt, oder weil beide, mit Salzsäure erhitzt, Chlor entwickeln, welches durch Aufnahme in Jodkalium mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Es ist gleichgültig, welche Methode man anwende, nur für beide Stoffe dieselbe Methode. Die für das chromsaure Kali erhaltenen Cubikcentimeter bedürfen aber noch einer Korrection, ehe man sie anwenden kann. Dazu leitet uns folgende Betrachtung. 1 At. doppelt chromsaures Kali (147·59) gibt bei der Zersetzung 3 At. = 24 Sauerstoff ab; dagegen 1 At. MnO_2 (43·5) gibt nur 1 At. Sauerstoff = 8 ab. Wir müssen aber wissen, wie viel Sauerstoff ein dem chromsauren Kali gleich grosses Gewicht Manganhyperoxyd abgeben würde, weil wir das doppelt chromsaure Kali statt des nicht zu habenden reinen MnO_2 abgewogen haben. Die Proportion 43·5 : 8 = 147·56 : 27·13 zeigt, dass 147·56 Manganhyperoxyd 27·13 Sauerstoff abgeben würden, während ein gleiches Gewicht doppelt chromsaures Kali nur 24 abgibt. Die zur Reduction verwendeten Cubikcentimeter von Eisenoxydullösung oder unterschwefligsaurem Natron müssen in demselben Verhältniss stehen, wie die abzuwägenden Mengen Sauerstoff. Ein gleiches Gewicht reines MnO_2 würde 27·13 cbcm erfordern, während das doppelt chromsaure Kali nur 24 cbcm; es ist also:

$$24 \cdot x = 27{\cdot}13$$
$$x = \frac{27{\cdot}13}{24} = 1{\cdot}13.$$

Man hat demnach die für das doppelt chromsaure Kali gefundenen Cubikcentimeter mit 1·13 zu multipliciren und erhält dann dieselbe Zahl, als wenn man ein gleiches Gewicht reines MnO_2 abgewogen und in gleicher Art gemessen hätte. Hätte man Jod gegen Braunstein abgewogen, so würde man die Cubikcentimeter des unterschwefligsauren Natrons für das Jod mit $\frac{127}{43{\cdot}5} = 2{\cdot}919$ zu multipliciren haben.

Wenn man kohlensaures Natron mit kohlensaurem Kalk mässe, so hätte man mit $\frac{50}{53}$ d. h. $\frac{1 \text{ . At. kohlens. Kalk}}{1 \text{ . At. kohlens. Natron}}$ zu multipliciren.

Man wolle das gebundene Chlor in einer neutralen Verbindung bestimmen, so wäge man gleiche Mengen reines Kochsalz und der zu untersuchenden Substanz ab, und titrire beide mit salpetersaurem Silberoxyd und chromsaurem Kali als Indicator. Man erhält alsdann den Procentgehalt der Substanz an Kochsalz, woraus man das Chlor berechnet. Es ist hierbei gleichgültig, ob das Chlor in der Substanz als Chlornatrium oder als sonstige Chlorverbindung enthalten war.

Digitized by Google

So hätten wir uns so weit des Irdischen entäussert, dass wir zur Anstellung einer jeden maassanalytischen Bestimmung nur

1. einer Wage,
2. reiner Titersubstanzen,
3. einer in gleiche Volumina (gleichgültig ob Cubikcentimeter oder nicht) getheilten Bürette und
4. eines Knopfes oder einer Münze

bedürfen.

Die Anwendung dieser Preismethode ist in sehr vielen Fällen das einfachste und sicherste Mittel, eine zuverlässige Analyse zu machen, ganz besonders bei Schiedsanalysen. Denn statt ältere Titerflüssigkeiten zu prüfen oder richtigzustellen, hat man viel kürzer die ganze Analyse gemacht. Gesetzt, man habe nach langer Unterbrechung eine einzelne strittige Sodaanalyse auszuführen, und man traue der Normalsäure nicht mehr wegen langen Stehens oder habe gar keine vorräthig, so nimmt man ein Löffelchen voll chemisch reines doppelt kohlensaures Natron, glüht es im Platintiegel, setzt diesen auf die linke Seite der Wage, sein Gegengewicht auf die rechte, und auf beide Schalen zwei gleich schwere Uhrgläser. Die Schale links ist nun um das Gewicht des reinen einfach kohlensauren Natrons schwerer und man gleicht es aus mit der Sodaprobe. Dann titrirt man beide mit einer ex tempore und ad oculos gemengten Salzsäure mit Wasser und verfährt wie oben.

Ich hatte im Jahre 1860 in den Annalen der Chem. u. Pharm. 116, 128 diese Aufgabe öffentlich gestellt und eine schöne Bürette als Preis ausgesetzt. Die Aufgabe war: „Analytische Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung von Gewichten, mit Maassflüssigkeiten von unbekanntem Titer, der auch nicht untersucht und festgestellt werden darf, auszuführen." Es gingen eine grosse Anzahl Versuche ein, welche die Lösung nicht richtig trafen. Die erste Lösung kam von Hrn. Ph. Pauli, einem deutschen Chemiker auf den Union Alkali works, St. Helens, Lancashire in England, und nachher gingen noch zwei richtige Lösungen ein. Es hatten alle und ich selbst übersehen, dass die Lösung bereits in der ersten Auflage des Titrirbuches I, S. 212, gegeben war, und ich würde, wenn ich dessen bewusst gewesen wäre, die Aufgabe nicht gestellt haben. Der Bericht über die Lösungen befindet sich in den Annalen der Chem. u. Pharm. 117, 386.

Analysen ohne Hülfe von Wage und Gewichten können nur in äusserst seltenen Fällen ausgeführt werden. Man muss erst wissen, dass eine Substanz nur zwei Bestandtheile habe, und dann müssen sich diese Bestandtheile analytisch trennen und mit derselben Titerflüssigkeit bestimmen lassen; z. B. man wisse, dass Messing nur Kupfer und Zink enthalte. Man löst in Salpetersalzsäure auf und scheidet das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus. Das Schwefelkupfer löse man wieder in Salpetersäure und übersättige mit Ammoniak. Die ammoniakalische Kupferlösung kann man mit Schwefelnatrium messen und die verbrauchten Cubikcenti-

Digitized by Google

meter notiren. Das Zink ist im Filtrat. Man kocht den Schwefelwasserstoff weg, fällt und löst mit Ammoniak und bestimmt ebenfalls mit Schwefelnatrium. Die beiderseitig verwendeten Cubikcentimeter Schwefelnatrium mit dem Atomgewicht des betreffenden Metalls multiplicirt geben Zahlen, die das relative Verhältniss beider Metalle bezeichnen, also auf Procente berechnet werden können. Diese letzte Auflösung war von dem verstorbenen Grafen Franz von Schaffgotsch eingesandt. Man sieht leicht ein, dass sie eigentlich nur ein Kunststück ist ohne praktischen Werth, während die vorherige Methode der Analyse ohne Gewichte sehr sichere und genaue Resultate geben muss und ungemein einfach ist.

Wage und Gewichte.

Die gewöhnlichen analytischen Wagen mit langem durchbrochenen Balken und den kleinen (40 bis 45 mm breiten) Schalen, die höchstens bis 100 g belastet werden sollen, genügen nicht zu titrimetrischen Arbeiten.

Es ist unentbehrlich zwei verschiedene Wagen zu haben: 1) eine Substanzenwage und 2) eine grössere analytische Wage.

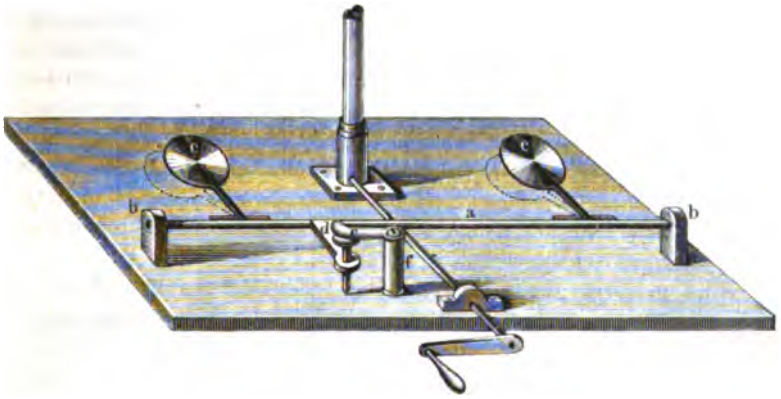
Die Substanzenwage hat einen kleinen sehr leichten Balken von 170 bis 180 mm Länge, auf beiden Seiten mit Theilung in 10 von Mitte zu Schneide. Sie gibt $^1/_{10}$ mg noch deutlich an. Sie dient dazu, die kleinen Mengen der Substanzen, welche der Arbeit unterworfen werden, mit der grössten Schärfe abzuwägen; dann auch für diejenigen Mengen reiner Stoffe (Eisendraht, Eisendoppelsalze etc.), mit welchen der Titer vorhandener Flüssigkeiten geprüft oder festgestellt werden soll. Es herrscht vielfach unter den Chemikern die Ansicht, dass man nicht bestimmte Gewichte von pulverigen Körpern ohne hygroskopischen Fehler abwägen könne. Das ist ganz richtig, wenn man mit den langarmigen Wägen der meisten Laboratorien arbeitet, welche sehr langsam Antwort geben. Dagegen ist es ein grosser Gewinn an Zeit, wenn man 1 oder 2 g Substanz in Arbeit genommen hat, indem sich dabei die Resultate ohne Weiteres als ganze oder halbe Procente ergeben.

Hat man aber eine unbestimmte auf 3 Decimalen ausgewogene Menge in Arbeit genommen, so müssen nachher alle Resultate durch vier- bis fünfstellige Zahlen dividirt werden, wobei auch wieder Fehler unterlaufen können. Um aber rasch auf einer kleinen, schnell arbeitenden Wage auswägen zu können, muss dieselbe zwei sehr gute Arretirungen haben, welche dicht neben einander liegen, so dass sie mit der linken Hand beide regiert werden können.

Digitized by Google

Fig. 68 zeigt diese Schalenarretirung ohne die Wage, die sich an jede gegebene Wage anbringen lässt. Die Wagschalen sind Kugelabschnitte von dem Mittelpunkte der Schneiden, woran die Schalen hängen.

Fig. 68.



Neue Schalenarretirung an der Wage.

Ein stählerner oder messingener Stab *a* liegt seitlich in zwei gleich hohen Lagern *bb*. An diesem Stabe sind, abgewendet vom Arbeitenden, zwei flache Messingscheiben *cc* an Stielen befestigt. Nach vorn, d. h. der Seite des Arbeitenden zu, ist ein Arm *d* angelöthet, welcher eine Schraube mit gewölbtem Kopfe trägt. Drückt man auf diesen Kopf, bis die Spitze der Schraube die Tischplatte berührt, so heben sich die sonst hängenden Scheiben *cc* in die horizontale Lage und berühren die Wagschalen im untersten Punkte. Lässt man los, so sinken die Scheiben *cc* herunter bis auf die Tischplatte in die punktirte Lage und die Schalen spielen frei. Will man arretirt halten, so schiebt man den Vorreiber *e*, der auf einem daneben stehenden Säulchen *f* drehbar befestigt ist, über den Kopf der Schraube und die Schalen ruhen auf den Scheiben *cc*. Die Schraube, welche in dem Arme *d* geht, hat den Zweck, durch Höher- oder Niedrigerstellen genau die Lage zu treffen, in welcher die Scheiben *cc* die Schalen eben berühren, aber nicht viel heben, damit beim Loslassen die Schalen nicht in Schwankung gerathen. Diese Vorrichtung arbeitet ungemein sicher. Die Wage gibt immer sogleich die richtige Antwort, weil beide Scheiben, an derselben Achse unbeweglich befestigt, ganz genau in derselben Zeit die Wagschalen verlassen müssen. Zu jeder Wegnahme oder Zulage eines Gewichtes mit der rechten Hand drückt man mit dem Zeigefinger der linken Hand die Scheiben in die Höhe, was gegen das frühere Herumdrehen der Griffscheibe bei schwingenden Wagen ein erheblicher Gewinn ist. Zugleich zeigt Fig. 68 die oben erwähnte Balkenarretirung

Digitized by Google

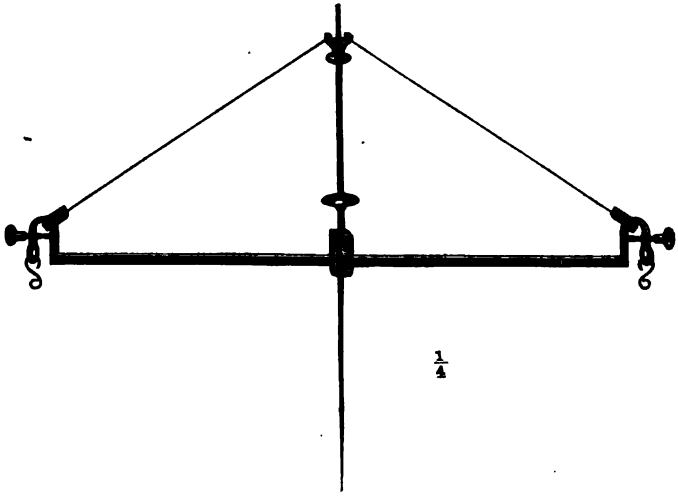
in richtiger Form, wie sie unter der Schalenarretirung weg in den Fuss der Säule geht, welche die Wage trägt.

Ganz wesentlich ist es, die Balkenarretirung nicht mit einer Scheibe anfassen zu lassen, sondern mit einem excentrischen Griffe, der an einem senkrecht auf der Achse sitzenden Arme angebracht ist. Um die Bewegung sanft zu machen, gebe man diesem Arme eine Länge von 45 bis 50 mm. Ich nenne diese Wage die Substanzenwage, weil sie nicht bestimmt ist, Gefässe zu tragen. Sie ist stark genug für 30 g, wird aber mit Substanzen selten über 5 g in Anspruch genommen. Die Schnelligkeit, womit man auf einer solchen Wage wägen kann, hat neben dem Zeitgewinn den grossen Vortheil, dass man selbst ziemlich hygroskopische Substanzen im vollkommen trocknen Zustande abwägen kann. Ohne eine eigentliche Substanzenwage kann ein chemisches Laboratorium nicht für gut ausgestattet angesehen werden.

Eine grössere Wage tritt an die Stelle der gewöhnlichen analytischen Wage. Sie vereinigt eine grosse Leichtigkeit mit bedeutender Stärke. Das Princip der Strebedrähte habe ich schon in der ersten Auflage meiner pharmaceutischen Technik aus 1847 (S. 275) genau beschrieben, und darnach Wagen von ungemeiner Tragfähigkeit und Dauer ausgeführt.

Fig. 69 zeigt eine solche Wage in $^1/_4$ der natürlichen Grösse. Der Balken ist ein quadratisches Stück Stahl von 3 und 4 mm Seiten, an beiden

Fig. 69.



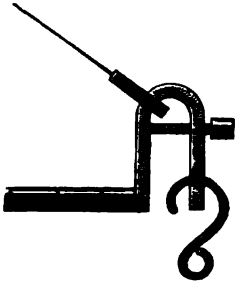
Analytische Wage.

Enden zu Gehängen ausgeschmiedet und gehärtet. Die Montirungen der Mittelschneide und der Spitze sind aus Messing gemacht. Die Länge des Balkens von Schneide zu Schneide beträgt 325 mm und das Gewicht des

Digitized by Google

Instrumentes beträgt 55·5 g. Sie gibt sehr sicher 1 mg bei mittlerer Belastung an, verträgt aber auch 1 Pfd. auf jeder Schale, also im Ganzen 1 Kg Last, wobei sie noch 10 mg anzeigt, und nach Abheben dieser Last ist sie unverändert. Die Strebedrähte von Stahl sind 1 mm dick. Die Schalen haben 100 mm Durchmesser und gestatten einen anständigen Apparat darauf zu setzen. Die äusseren Gehänge sind mit der Fräse von einer Seite gebohrt, doch so, dass die Schneide an der inneren Seite und nicht in der Mitte ist. Dies bietet den Vortheil dar, dass man diese Schneide von beiden Seiten reinigen und schärfen kann; von der inneren mit einem flachen, mit Eisenoxyd bestreuten Holze, von der äusseren mit einem Konus von Holz.

Fig. 70.



Seitliche Gehänge.

Das auf der Mitte des Balkens sitzende Stück Messing, welches die Zunge und den senkrechten Strebedraht trägt, besteht aus zwei Stücken, die durch Schrauben vereinigt sind. In neuerer Zeit hat ein Hamburger Mechaniker dieses Princip auf analytische Wagen angewendet. Ich habe früher eine Wage dieser Art für grössere Lasten konstruiren lassen, deren Balken 3 Pfd. wog, und welche 4 Ctnr. trug, da man eine grössere Last nicht auf die Schalen bringen konnte.

Auf der obigen Wage kann man die zum Titriren nöthigen Mengen Substanzen, wie Oxalsäure, kohlensaures Kali und Natron etc., mit der grössten Schärfe auswägen; auch trägt sie einen ansehnlichen Kohlensäureapparat, und gibt dabei 1 mg an. Es ist ein ganz unberechtigtes Prunken, wenn man Brüche von Milligrammen auswägt, wo ein Platintiegel, eine Filterasche, ein nicht absolut unlöslicher Niederschlag, ein Gefäss mit grösserem Hohlraum und Aehnliches im Spiele ist. Da selbst viele Atomgewichte in der ersten Decimale unsicher sind, wie bei Kalium, Mangan, Baryum, Zink, Kupfer, Eisen u. a., so hat es keinen vernünftigen Sinn die vierte Decimale präcisiren zu wollen.

Was die Gewichte betrifft, so ist, ausser ihrer vollkommenen Richtigkeit, noch ihre Substanz und Form zu betrachten.

Das beste Metall dazu ist dicht gegossenes Argentan, und das schlechteste ist Silber, weil es immer schwarz anläuft. Die Gramme von 1 bis zu 50 werden aus gedrehten Stücken mit einem kleinen Kopfe angefertigt. Ihre Form soll nach unten gerundet und mit einem kleinen Kreise des Aufsitzens versehen sein. Diese Form bedingt, dass die Gewichte nicht umfallen können und selbst umgestossen sich von selbst wieder aufrichten. Die cylindrischen Stücke sind unbequem, weil das Einsetzen in die cylindrische Höhlung zu viel

Fig. 71.

Form der Grammgewichte.

Digitized by Google

Aufmerksamkeit erfordert. Die konische Form ist schon besser, allein dazu sind die Höhlungen in dem hölzernen Kästchen schwer zu machen, weil man nur cylindrisch bohren kann.

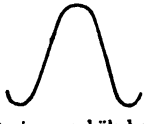
Den grössten Vorwurf in den gewöhnlichen Gewichtssätzen verdienen die kleineren Gewichte vom halben Gramm an bis zu 10 mg. Dieselben sind meist quadratisch geschnittene Stücke Blech, an denen eine Ecke halb aufgebogen ist zum Anfassen. Dreht sich die Wagschale etwas, so kann man das aufgebogene Ende mit der Pincette nicht fassen, und hat man es endlich gefasst, so muss man beim Einsetzen in das Kästchen genau wieder die Lage annehmen, welche das viereckige Loch erfordert. Seit einer Reihe von Jahren wende ich runde Gewichte an, welche der Mechanicus Reymann in Berlin nach meiner Angabe hergestellt hat.

Fig. 72.

Form der Decigramme.

Die runden Scheiben werden aus Argentanblech ausgeschlagen und in der Mitte mit einem Stift aus Argentandraht versehen. Dieser Drahtstift wird unter dem Gewichte etwas platt geschlagen und oben mit einem Körnchen reinen Zinns verlöthet. Vor dem Reguliren sind die Zahlen 0·5, 0·2 etc. eingeschlagen. Diese Gewichte fassen sich mit der Pincette in jeder Lage richtig an, und man greift sie sicher, wenn man nur ihren Ort sieht, da der Stift immer in der Mitte ist. Es ist zweckmässig, bei Analysen die Milligramme als Einheit zu nehmen, in welchem Falle diese Gewichte mit 500, 200 und 100 bezeichnet werden. Es fällt dann der Punkt ganz weg und statt 1·5 g schreibt man 1500. Ist der Wagebalken in 100 statt in 10 Theile getheilt, so kann man mit einem Decigrammhäkchen (Fig. 73) die Milligramme auswägen oder, wenn der Balken nur in 10 Theile getheilt ist, so stellt man mit dem Decigrammhäkchen auf dem Strich die Centigramme, und mit dem Centigrammreiter die Milligramme fest. Zu diesem Zwecke ist das Decigrammhäkchen unten aufgebogen, damit man nöthigenfalls den kleinen Reiter daran hängen kann.

Fig. 73.



Decigrammhäkchen.

Schutz gegen Dämpfe.

Bei chemischen Arbeiten kommen sehr häufig unangenehme und die Gesundheit angreifende Dämpfe vor: so bei den Aufschliessungen mit Salzsäure, den Auflösungen der Metalle mit Salpetersäure, den Fällungen

Digitized by Google

mit Chlor, Schwefelwasserstoff u. a. Ein geschlossener Arbeitsort mit Glasschiebefenster und Abzug in ein Kamin schützt wohl viel gegen Dämpfe und ist bei Behandlungen in offenen Porzellanschalen auch unentbehrlich. Dagegen kann man viele Auflösungen in Glasgefässen vornehmen und die sich entwickelnden Dämpfe leicht durch den nebenabgebildeten Apparat (Fig. 74) unschädlich machen. Eine zweihalsige Woulf'sche Flasche von $1^1/_2$ bis 2 Liter Inhalt ist auf dem einen Tubulus mit einem grossen Trichter versehen, welcher mit ausgebrannter Holzkohle in haselnussgrossen Stücken gefüllt ist; der andere Tubulus ist mit einer gebogenen Glasröhre versehen, an welche eine Kautschukröhre von 4 bis 5 mm im Lichten angelegt ist. Diese wird mit dem Glase, in welchem die Auflösung geschieht, in gleicher Weise mit einem Kautschukstopfen verbunden. Damit das Glas nicht umgerissen werde, ist es in einen Retortenhalter geklemmt. Da die meisten Dämpfe saurer Natur sind, so bringt man auf den Boden der Flasche eine Schichte Kalkmilch. Die Kohle absorbirt die Reste von Salzsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff, Ammoniak. Man kann mit diesem Apparate in jedem Zimmer arbeiten, ohne dass man Spuren von Gasen bemerkt. Ebenso legt man den Apparat an, wenn man Chlor oder Schwefelwasserstoff durch eine damit zu sättigende Flüssigkeit leitet. Die der Absorption entgehenden Antheile werden theils von dem Kalk, theils von der Kohle festgehalten.

Fig. 74.

Schutz gegen Dämpfe.

Richtig trocknen.

Krystallisirte Körper, wie Oxalsäure, Eisendoppelsalz, unterschwefligsaures Natron, Chlorbaryum u. a., dürfen weder durch Wärme, noch durch wasseranziehende Mittel unter der Glocke getrocknet werden. Sie müssen als lufttrocken verwendet werden. Man erkennt diesen Zustand daran, dass sie von Glas und Papier ablaufen, ohne kleine Theilchen hängen zu lassen.

Digitized by Google

Pulverige Körper können im Chlorkalciumtopf lufttrocken gemacht werden. Man verwendet dazu einen gusseisernen Topf mit engerem Ansatz (zum Einsetzen in ein Herdloch) und gut schliessendem Deckel, Chlorkalciumlösung wird darin bei lebhaftem Feuer eingekocht und gegen Ende aufgestochen, um mehr Oberfläche zu geben.

Fig. 75.

Chlorkalciumtopf.

Auf der kreisförmigen Bank liegt ein Drahtnetz und auf diesem liegen die Gegenstände. Wenn das Chlorkalcium so verwässert ist, dass es beim Erhitzen schmilzt, so trocknet man es auf lebhaftem Herdfeuer wieder ein.

Viele pulverige Körper können bei der Siedhitze des Wassers nicht vollkommen entwässert werden, sondern verlangen eine höhere Temperatur von 110 bis 120° C. Diese kann man dadurch erreichen, dass man den zu trocknenden Körper mit einer Porzellan- oder Platinschale in ein kleines Sandbad setzt und mit einer Thermometerkugel darin umrührt, bis die richtige Temperatur erreicht ist. Als Sandbad dient ein halbkugelförmiger Löffel aus Schmiedeeisen mit Stiel, den man auf eine Flamme setzt. Das Sandbad vermittelt eine gleichmässige Vertheilung der Wärme; man darf die Schale mit der Substanz niemals unmittelbar auf die Flamme setzen.

Feuerbeständige Körper, welche ganz entwässert werden sollen, können in einem Platintiegel leicht geglüht werden, wenn dabei kein Verlust oder Oxydation zu befürchten ist.

Organische Körper, welche vollständig entwässert werden sollen, erwärmt man in der im Sandbade sitzenden Schale bis zu 120° C. und prüft mit einer vorübergehend auf die Schale gelegten Platte aus dickem geschliffenen Spiegelglase, ob dieses nicht mehr beschlägt. Die Empfindlichkeit dieser Probe geht über alles Maass, besonders wenn man mehrere Scheiben hat, welche abwechselnd wieder kalt werden können. Wenn die Schale nicht mehr beschlägt, so kann man sicher sein, dass kein Wasser mehr vorhanden ist. Das Thermometer kann man auch vorsichtig in den Sand zwischen den beiden Schalen stecken und oben etwas befestigen, damit kein Unfall eintreten könne. Die in der inneren Schale befindliche organische Substanz bleibt immer einige Grade unter der im Sande beobachteten Temperatur. Kein organischer Körper erleidet bei 120° C. eine Zersetzung oder Verbrennung. Die Schale ist auch viel bequemer, um daraus abzuwägen, als die in siedendes Wasser eingetauchte Glasröhre mit zwei Ansätzen.

Digitized by Google

Abscheidung von Niederschlägen ohne Papierfiltra.

Es kommen im Verlaufe mehrere Fälle vor, wo Niederschläge durch Chamäleon ausgemessen werden. Ein in Faser aufgelockertes Papierfiltrum wirkt in saurer Lösung sehr unbedeutend auf Chamäleon, allein nach einiger Zeit tritt doch Entfärbung ein. Man bleibt dann unsicher, ob noch eingeschlossene Theile der Substanz oder das Papier selbst die Entfärbung bewirkt haben. Um diesen Zweifel zu vermeiden und auch eine deutlichere Erscheinung zu haben, bedient man sich des Asbestfiltrums (Fig. 76) in einer Glasröhre. Eine Glasröhre, die so weit genommen wird, dass sie durch den Hals der später zu gebrauchenden Schüttelflasche geht, etwa 15 mm äusserer Durchmesser, 200 mm lang, mit einer angeschmolzenen engeren Röhre nimmt den geglühten und mit etwas Salzsäure ausgewaschenen Asbest auf. Durch Aufgiessen von Wasser wird er befeuchtet und leicht gebettet. Diese Röhre steckt luftdicht in einer weithalsigen Flasche, auf deren zweiten Hals man eine Saugröhre mit Quetschhahn anbringt. Zuerst wird die überstehende Flüssigkeit, dann der Niederschlag aufgegossen. Es ist auffallend, wie rasch und vollständig die Filtration, besonders aber das Auswaschen gelingt, welches mit heissem Wasser bewirkt wird. Durch Saugen mit dem Munde an dem zweiten Halse kann man die Arbeit noch beschleunigen. Die Aussüssröhre wird herausgenommen, mit dem weiten Ende in den Hals der Stöpselflasche gesteckt und durch Blasen und Nachgiessen von heissem Wasser der Niederschlag sammt Asbest in diese Flasche getrieben, die gewöhnlich mit schwefelsaurem Eisenoxyd versehen ist. In dieser Art können Kupferoxydul, metallisches Kupfer, Schwefelzink, Schwefelkadmium, oxalsaures Bleioxyd, chromsaure Erden und Metalloxyde, alle Hyperoxyde u. a., sehr leicht und ohne Beeinflussung von organischen Körpern isolirt und gemessen werden. Den ausgewaschenen Asbest kann man wieder sammeln.

Fig. 76.

Asbestfiltrum.

Digitized by Google

Berechnungen.

Alle bei chemischen Arbeiten vorkommenden Berechnungen können durch die gewöhnlichen vier Species ausgeführt werden. Da dabei auch Fehler vorkommen können, so ist zu erwägen, welche Rechnungsart die grösste Sicherheit gegen Fehler bietet und den kleinsten Aufwand von Zeit erfordert. So wie nun die Berechnungen unvermeidlich und nothwendig sind, so sind sie andererseits auch verlorene Arbeit, und man ist berechtigt, dieselben auf dem kürzesten und sichersten Wege auszuführen. Bei Addition und Subtraction ist nichts zu ändern oder zu überlegen, dagegen hat man die Wahl zwischen Multiplication und Division. Ganz entschieden ist die Multiplication leichter und sicherer auszuführen als die Division, denn man hat dabei nur das kleine Einmaleins zu kennen, und nicht zu tasten oder zu versuchen wie bei der Division, wenn die erste Ziffer des Divisors klein und die zweite gross ist. Nun kann man jede Division in eine Multiplication verwandeln, wenn man den umgekehrten Werth davon als Factor nimmt. So ist z. B. eine Zahl durch 25 zu dividiren ebensoviel, als sie mit $\frac{1}{25} = 0{\cdot}04$ zu multipliciren. Diese Reciproken von allen dreistelligen Zahlen findet man vorher berechnet, unter anderen im „Ingenieur" von Jul. Weisbach. Noch complicirter ist der Fall, wenn man mit einer Zahl multipliciren und mit einer anderen dividiren soll. Man habe eine Titrirflüssigkeit geprüft, und auf eine Menge reiner Substanz 20·9 cbcm verbraucht, wo man für normale Flüssigkeit 20 cbcm hätte verbrauchen sollen. Die Flüssigkeit ist also schwächer geworden und kann nicht durch Verdünnen, sondern nur Zufügung von der Titersubstanz wieder in Ordnung gebracht werden. Dies ist aber viel umständlicher, als diese Flüssigkeit ohne Veränderung zu gebrauchen, da man nach dem Zusatz von Substanz die Prüfung noch einmal wiederholen müsste, vielleicht sogar noch einigemal.

In solchen Fällen ist es sicherer und leichter den Fehler durch Berechnung zu eliminiren, als die Flüssigkeit selbst richtig zu stellen. Im obigen Falle müsste man alle mit dieser Flüssigkeit erhaltenen Zahlen mit 20·9 dividiren und dann mit 20 multipliciren. Um diese Arbeit abzukürzen, bedient man sich der Rechentafeln des Dr. A. L. Crelle. Dieselben sind ein grosses Einmaleins, welches alle Producte aller Zahlen von 1 bis 999 enthält, also alle Producte von ein- bis dreistelligen Zahlen. Es sind zwei dicke Bände, jeder von 450 Blättern, wovon der erste die Producte von 1 bis 499, der zweite von 501 bis 999 enthält. Ziffern mit Null am Ende sind natürlich weggelassen. Der Gebrauch dieser Tafeln ist sehr einfach und sicher. Für den obigen Fall, wonach mit 20·9 dividirt und mit 20 multiplicirt werden soll, schlägt man Seite 209 auf, und findet ohne Berechnung auf das Product 20·0 den Divisor 0·957.

Digitized by Google

Dies ist also das, was ich den konstanten Factor für diese Flüssigkeit nenne, womit alle Zahlen multiplicirt werden müssen, um sie in normale zu verwandeln. Um diese Multiplication auch nicht auszuführen, schlägt man Seite 957 auf, wo alle Producte mit ein- bis dreistelligen Zahlen stehen, und da eine Bürettenablesung selten mehr als drei Ziffern hat, so ist jede Berechnung vermieden. Bei Divisionen mit dreistelligen Zahlen liest man die drei ersten Ziffern des Quotienten unmittelbar ab, und wenn man weiter gehen will, so bietet die Tafel auch die grössten Erleichterungen dar, indem man aus den einfachen Producten mit den ersten 9 Zahlen sogleich ersieht, welche nächste Ziffer zu nehmen ist. Der Gebrauch dieser Tafeln ist bei weitem jenem der Logarithmen, der Rechenstäbe und der Rechenmaschinen vorzuziehen. Die logarithmischen Rechenstäbe, auch kreisförmige, verwerfe ich zu diesen Zwecken vollständig, weil man dabei zu leicht grobe Fehler machen und Decimalen fast gar nicht ausrechnen kann. Die Producte mit obigen Tafeln sind absolut richtige, während bei Logarithmen immer Ziffern am Ende fehlen. Potenzen und Wurzeln bleiben der Logarithmentafel vorbehalten, kommen aber in der Chemie nicht vor [1]).

---

[1]) Die erste Auflage der Rechentafeln war 1820 in Berlin, Maurer'sche Buchhandlung, erschienen. Die dritte Stereotypausgabe wurde von C. Bremiker besorgt und erschien 1869 bei G. Reimer in Berlin. Gr. 4°. 15 Mark.

Digitized by Google

Zweiter Abschnitt.

Alkalimetrie.

Allgemeines.

Die Alkalimetrie umfasst alle Aufgaben, welche sich auf die Operation des Sättigens von Alkalien und Säuren gründen. Es wird also die Acidimetrie ebenfalls dahin gerechnet, da man durch Uebersättigen mit einer bestimmten Menge Alkali jede acidimetrische Aufgabe in eine alkalimetrische verwandeln kann.

Die alkalimetrische Probe wird meistens nach der sichtbaren Farbenveränderung beurtheilt, welche gewisse organische Farbstoffe durch Alkalien oder Säuren erleiden. Als solche sind allgemein angewendet: Lackmus, Kochenille, Kurkuma und Kampechenholz. Lackmus und Kochenille verdienen in den meisten Fällen den Vorzug. Es gibt zwei verschiedene Arten von Grundlagen der Alkalimetrie, nämlich 1. chemisch reines, wasserleeres kohlensaures Natron und 2. krystallisirte Oxalsäure mit 3 At. Wasser. Die erste Grundlage wurde von Gay-Lussac angenommen, die zweite von dem Verfasser in der ersten Auflage dieses Lehrbuches. Beide Methoden geben dieselben Resultate.

Erste Methode. Nach Gay-Lussac.

Kohlensaures Natron als Grundlage der Alkalimetrie.

Da die Alkalimetrie zuerst zur Prüfung der Stärke der Soda angewendet wurde, so war es natürlich, dass man sich des kohlensauren Natrons als Grundlage bediente. Aber auch abgesehen von diesem Umstande besitzt das kohlensaure Natron vor dem kohlensauren Kali gewisse

Digitized by Google

Vorzüge, die seine Wahl besonders rechtfertigen. Das kohlensaure Natron krystallisirt sehr leicht und lässt sich dadurch von allen fremden Stoffen vollkommen rein darstellen; das doppelt kohlensaure Natron ist schwer löslich, und es lassen sich aus demselben alle fremden Salze durch Wasser ausziehen. Durch ein blosses Glühen geht es in einfach kohlensaures Natron über. Dagegen krystallisirt das kohlensaure Kali fast gar nicht; sein Bicarbonat ist zu löslich, um fremde Salze mit Wasser ausziehen zu können; im wasserleeren Zustande zieht ersteres bis zum Zerfliessen Wasser mit grosser Begierde an. Die Normalflüssigkeit von kohlensaurem Natron wird durch Lösen von 1 Atom frisch erhitzten kohlensauren Natrons in der Literflasche bei 14° R. bereitet. Nach dieser Normalflüssigkeit wird eine Säure bereitet, welche die erstere zu gleichen Volumen mit einigen Tropfen übersättigt. Ehe wir uns aber dieser Operation bedienen, müssen wir die Vorgänge und Erscheinungen bei Sättigung kohlensaurer Alkalien durch Säuren unter Mitwirkung der Lackmustinctur, und zunächst die Bereitung dieser Tinctur etwas genauer betrachten.

VERSITY

Die Pflanzenpigmente und der Farbenwechsel.

Man hat verschiedene Pflanzenstoffe, welche durch ihre Farbenveränderung das Vorwalten von Alkali oder Säure anzeigen, immer zur Alkalimetrie angewendet. Der wichtigste und brauchbarste darunter ist der Lackmus. Er stellt bekanntlich kleine blaue, würfelförmige Körper dar, in denen der eigentliche Farbstoff mit einer grossen Menge kohlensauren Kalkes vermischt ist. Man bereitet die Lackmustinctur am besten aus den ganzen Stücken.

Die Lackmuslösung wird weit empfindlicher und sicherer, wenn man die Kuchen zuerst mit Weingeist von 85 Proc. 3 bis 4 mal auskocht und diese Flüssigkeit abfiltrirt. Es löst sich ein eigenthümlicher Farbestoff von schmutzigem Ansehen und trüb violetter Nüance, der durch Säuren etwas röther, durch Alkalien aber nicht blau wird, sondern violett bleibt. Wenn dieser Stoff entfernt ist, so geben die Lackmuskuchen an destillirtes Wasser eine rein blaue Lösung, deren Farbenwechsel durch Säuren und Alkalien viel bestimmter ist, weil der unveränderliche violette Farbstoff fehlt. Das freie Alkali wird durch den Weingeist nicht ausgezogen und muss also nachher in der klaren blauen Lösung durch verdünnte Salzsäure weggenommen werden. Mit dieser Verbesserung ist Lackmus jedem anderen Pigmente vorzuziehen, und lässt sich auch

Digitized by Google

zu dem Pettenkofer'schen Verfahren anwenden, wo der Farbenwechsel wegen Abwesenheit von Kohlensäure bei Barytwasser ungemein scharf ist. — Der schmutzige Farbstoff ist auch in Wasser löslich, wenn man den weingeistigen Auszug durch Verdampfen im Wasserbade zur Trockne gebracht hat. Die früher wegen der Haltbarkeit empfohlenen weingeistigen Auszüge von Lackmus wirken natürlich am allerschlechtesten.

Den ersten Auszug gebraucht man lieber nicht, weil er viel freies Alkali enthält und dadurch weniger empfindlich ist. Da es ausserdem gut ist, bei gewissen Arbeiten eine von Schwefelsäure und Chlor freie Lackmustinctur zu haben, so benutzt man diesen ersten Auszug, um kleine Spuren dieser Körper, die nicht einmal immer vorhanden sind, vollkommen zu entfernen. Man giesst nun wieder destillirtes Wasser auf, lässt über Nacht stehen und giesst die klare Flüssigkeit am anderen Tage ab. So kann man durch wiederholte Auszüge die Lackmuskuchen so erschöpfen, dass der kohlensaure Kalk nur hellblau gefärbt zurückbleibt. Man hat vorgeschlagen, durch Digestion mit gepulvertem Gyps das kohlensaure Alkali zu entfernen. Doch genügt dies nicht, eben so wenig, als wenn man Chlorbaryum oder essigsauren Kalk zusetzt. Die blau abfiltrirte Flüssigkeit erfordert noch ziemlich viel Säure, um sie bleibend roth zu färben. Von einem mit Wasser bereiteten Auszug wurden 25 cbcm abgemessen und mit $^1/_{10}$ Salzsäure roth titrirt; es wurden 11·3 cbcm verbraucht. Als nun die gleiche Menge Lackmustinctur mit Chlorbaryum gekocht wurde und nach dem Absetzen filtrirt wurde, erforderte diese noch 10·4 cbcm derselben Säure. Es war also sehr wenig geändert worden. Eine dritte Menge von 25 cbcm in der Platinschale eingedampft und zu Asche verbrannt, dann mit Wasser ausgezogen, gab eine Flüssigkeit, welche 19·2 cbcm $^1/_{10}$ Salzsäure erforderte. Es ist demnach das Alkali zum Theil mit einem organischen Stoffe in Verbindung und gesättigt. Die Lackmustinctur wird auf den höchsten Grad von Empfindlichkeit gebracht, wenn man ihr tropfenweise so lange verdünnte Salzsäure zufügt, bis sie eine violette Färbung angenommen hat. Sie ist nun gleich bereit mit Alkali die blaue und mit Säure die zwiebelrothe Farbe zu zeigen. Der wässerige Lackmusauszug enthält freies kohlensaures Alkali. Wenn man den filtrirten Auszug mit essigsaurem Kalke kocht, so erhält man einen blauen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der sich unter Aufbrausen löst. Lackmuskuchen mit Wasser destillirt gaben kein ammoniakalisches Destillat, dagegen der filtrirte Auszug mit Salmiak destillirt gab ein sehr ammoniakalisches Destillat, von welchem die erste abgenommene Menge 32 cbcm $^1/_{10}$ Salzsäure erforderte. Es ist von besonderer Wichtigkeit, dass der Lackmusauszug kein kohlensaures Alkali enthalte. Zu diesem Zwecke übersättigt man ihn mit verdünnter reiner Schwefelsäure und vertreibt die Kohlensäure durch längeres Kochen, dann fügt man tropfenweise reines Barytwasser hinzu, bis die Flüssigkeit eben wieder ins Violette spielt. Sie hat nun den höchsten Grad von Empfindlichkeit. Einen Theil dieser Flüssigkeit färbt man mit wenigen

Digitized by Google

Tropfen Salzsäure zwiebelroth, und einen anderen mit fernerem Barytwasser deutlich blau, und es bleibt dann die allgemeine Regel, dass man bei Arbeiten, die mit Röthung endigen, auch die geröthete Lösung anwendet, und bei solchen, die mit Bläuung enden, die blaue Lösung. Es ist dadurch der unvermeidliche kleine Ueberschuss der Titrirflüssigkeit korrigirt. Mit Salzsäure geröthete Lackmuslösung schimmelt nicht.

Die Lackmustinctur stand bei den Chemikern im Rufe einer geringen Haltbarkeit. Das Geheimniss, dieselbe unbestimmt lange und ohne alle Verderbniss zu bewahren, besteht darin, sie in offenen, mehr breiten als hohen, nur zum Theil gefüllten Flaschen zu bewahren. Den Staub kann man durch einen Baumwollenpausch oder Papierkappe abhalten. Die Lackmustinctur in gut verschlossenen und ganz gefüllten, sogar in offenen bis in den engen Hals gefüllten, Flaschen entmischt sich bald, verliert ihre blaue Farbe und wird übelriechend. Giesst man diese verdorbene übelriechende Tinctur auf einen flachen Teller, so nimmt sie nach einiger Zeit ihre blaue Farbe wieder an. Man ersieht also, dass die blaue Farbe durch Reduction verändert, aber nicht zerstört war. Gibt man dem reducirenden Stoffe durch Luftzutritt Gelegenheit, Sauerstoff von aussen aufzunehmen, so lässt er das blaue Pigment unangefochten. Erwärmung, Filtration und Zusatz von Weingeist sind ganz überflüssig. Salicylsäure kann nicht wohl angewendet werden um die Lösung haltbar zu machen, denn die geröthete Lackmuslösung ist dem Schimmeln nicht unterworfen, und in der blauen Flüssigkeit ist die Salicylsäure gesättigt und unwirksam. Weingeistige Salicylsäurelösung färbt Lackmuslösung lebhaft roth.

Ob die Lackmusfarbe ursprünglich blau oder violett oder roth sei, ist schwer zu sagen, denn in den Lackmuskuchen ist schon freies Alkali vorhanden. Wenn man annimmt, dass kohlensaures Alkali durch neutrale Salze von Kalk, Baryt, Strontian vollständig gesättigt wird, indem die Alkalität in den unlöslichen Niederschlag übergeht, so müsste man den Farbstoff für ursprünglich blau halten, weil durch diese Operation die blaue Farbe der Tinctur nicht geändert wird. Da aber der Lackmusauszug selbst weniger Säure zur Röthung erfordert, als das durch Einäscherung daraus erhaltene Alkali, so muss man schliessen, dass das Alkali schon zum Theil darin gesättigt ist, und dass das Pigment an sich schwach saurer Natur sei. Die ursprüngliche Farbe würde dann die rothe sein, welche durch theilweise Sättigung mit Alkali in Violett, und durch vollständige in Blau übergeht. Dadurch erklärt sich auch, dass die Behandlung des Auszuges mit Chlorbaryum so wenig die Empfindlichkeit vermehrt. Der wässerige Auszug wird durch schwache Säuren, wie Kohlensäure, Boraxsäure, violett und durch starke Säuren hellzwiebelroth gefärbt. Doppelt kohlensaures Kali und Natron bläuet geröthetes Lackmuspapier nach einiger Zeit. Wird kohlensaures Alkali mit Lackmustinctur versetzt, so bleibt die blaue Farbe derselben unverändert. Fügt man nun verdünnte Säure unter Umschütteln langsam

Digitized by Google

hinzu, so bemerkt man lange Zeit keine Veränderung der Farbe. Erst nachdem 60 bis 64 Procent des kohlensauren Alkalis gesättigt sind, gibt sich die violette Farbe zu erkennen. So lange nämlich die von der starken Säure verdrängte Kohlensäure noch einfach kohlensaures Alkali findet, um damit ein Bicarbonat zu bilden, findet keine Farbenveränderung statt. Man ersieht hieraus, dass die doppelt kohlensauren Alkalien vollkommen neutral auf blaues Lackmuspigment reagiren, was man auch durch einen directen Versuch beweisen kann. Ist die Hälfte des Alkalis von der starken Säure gesättigt, so bemerkt man auch jetzt noch keine Farbenveränderung und wie man aus den obigen Zahlen ersieht, muss die in Freiheit gesetzte Kohlensäure eine gewisse Menge erreicht haben, ehe sie sich durch Färbung zu erkennen gibt. Von nun an bleibt im Verlaufe der Sättigung die violette Färbung des Gemisches; bei einiger Koncentration oder Erwärmung entwickelt sich Kohlensäure unter Aufbrausen, wenn die Normalsäure allmälig zugesetzt wird. An der Einfallstelle der Säure entsteht vorübergehend die zwiebelrothe Farbe, weil hier kurze Zeit die freie Säure stark vorwaltet. Durch Umschütteln verschwindet diese Farbe jedoch wieder, so lange doppelt kohlensaures Alkali vorhanden ist. Wenn man eine solche Flüssigkeit erwärmt und schüttelt, so reisst sich die Kohlensäure los und es tritt nun die rein blaue Farbe wieder auf. Man ersieht hieraus, dass, so lange sich die Flüssigkeit blau kochen lässt, noch nicht alles Alkali von der stärkeren Säure gesättigt ist. Bei fernerem tropfenweisen Zusatze von Säure werden die hellrothen Einfallstellen immer grösser, und wenn nun endlich die starke Säure in einem geringen Ueberschusse vorhanden ist, so nimmt die Flüssigkeit eine helle zwiebelrothe Farbe an, wird durch Kochen nicht mehr blau und beim ferneren Einfallen von Säure kann man die Einfallstelle nicht mehr unterscheiden. Diese letztere Erscheinung, dass man die Einfallstelle der Säure nicht mehr unterscheiden kann, ist das eigentliche Kennzeichen, wonach man das Ende der Operation beurtheilt.

Es kommt nun darauf an, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen man dies am leichtesten und sichersten unterscheiden kann.

1. Da die Lackmustinctur um so dunkler gefärbt ist, je blauer sie ist, also je weniger Kohlensäure vorhanden ist, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeit zu erwärmen, wenn sie kein flüchtiges Alkali enthält. Es wird durch anhaltendes Kochen und Umschütteln alle Kohlensäure vertrieben, und der Uebergang aus Blau oder schwachem Violett in die helle zwiebelrothe Farbe ist am sichtbarsten.

2. Man legt unter das Becherglas, welches einen ganz reinen Boden haben muss, ein weisses Papier oder einen Porzellanteller, wozu auch der Porzellanfuss der Etagère dient, und hält das Glas einige Zolle darüber. Setzt man das Glas unmittelbar auf die weisse Unterlage, so erscheint diese dunkler, weil sie von der Flüssigkeit beschattet wird.

Digitized by Google

Oder man macht den Versuch in einer flachen Porzellanschale, worin sich die Erscheinung sehr deutlich wahrnehmen lässt.

3. Da die Normalsäure im ungefärbten Zustande sich schon von der rothen Flüssigkeit etwas unterscheidet, so färbt man erstere beim Bereiten sogleich mit Lackmustinctur. Dasselbe thut man auch bei der normal kohlensauren Natronlösung. Diese beiden Flüssigkeiten unterscheiden sich dann schon bei dem blossen Anblick durch die blaue und rothe Farbe, und es hat dies den Nebenvortheil, dass man beim Eingiessen in die Bürette sich nicht leicht irrt, indem es zu augenfällig ist, wenn man eine rothe Flüssigkeit in die blaue und umgekehrt giessen würde, was sonst leicht geschehen könnte. Durch diese unbedeutende Verbesserung wird das Unterscheiden der Einfallstelle ungemein erleichtert und die alkalimetrische Operation erhält die grösste auf diesem Wege überhaupt erreichbare Schärfe.

Die Gay-Lussac'sche Probe endigt mit einem kleinen Ueberschuss der Normalsäure. Dies bedingt jedoch keinen Fehler, weil auch die Normalsäure in gleicher Weise auf das normale kohlensaure Natron gestellt ist. Um aber auch jene Unsicherheit wegzunehmen, welche aus einer ungleichen Menge Lackmustinctur hervorgehen würde, wendet man in beiden Fällen eine vorher geröthete Lackmustinctur an. Diese letztere bereitet man ganz leicht, wenn man die Lackmustinctur im Ganzen vorsichtig so lange mit Salzsäure versetzt, bis sie verdünnt diejenige zwiebelrothe Färbung zeigt, die eine verdünnte Lackmustinctur mit einer sehr kleinen Menge freier Säure zeigt. Zu diesem Zwecke tröpfelt man zu der blauen Lackmustinctur aus einer Bürette verdünnte Salzsäure und giesst von Zeit zu Zeit etwas davon in eine Porzellanschale, um bei dem Abfliessen die Farbe einer dünnen Schicht erkennen zu können. Dieser gerötheten Lackmustinctur bedient man sich immer, wenn der Versuch mit Röthung der Lackmustinctur endigt, und der blauen Tinctur, wenn der Versuch mit Bläuung endigt.

Einen sehr schätzbaren Zuwachs haben die alkalianzeigenden Mittel in der von Luckow[1]) empfohlenen Kochenilletinctur erhalten. Man stellt sie nach Luckow aus etwa 3 g Kochenille mit 1/4 Liter eines Gemenges von 3 bis 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist her. Es lassen sich die Kochenillen ohne alle Verkleinerung durch längeres Macériren mit verdünntem Weingeist ausziehen; es ist dies sogar vorzuziehen, weil gepulverte Kochenille das Filtrum verstopft und ein sehr langsames Filtriren bewirkt. Von der ganzen Cochenille kann man klar abgiessen. Ein rein wässeriger Auszug ist der Entmischung durch Fäulniss unterworfen, und ein Auszug mit starkem Weingeist enthält eine fettige Substanz, die beim Verdünnen mit Wasser trüb macht. Die Menge des Farbestoffs ist ungeheuer gross. Der frische Auszug mit destillirtem Wasser reagirt entschieden sauer auf Lackmuspapier und es hat deshalb

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **84**, 424; Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. **1**, 386.

Digitized by Google

der Farbestoff auch den Namen Karminsäure erhalten. Die Farbe des mit reinem Wasser gemachten Auszuges ist gelbroth, und geht durch Alkalien und Erden in Violett über, und umgekehrt findet der Farbenwechsel beim Titriren mit Säuren aus Violett in Gelbroth statt. Besonders deutlich zeigt sich dieser Farbenwechsel bei künstlichem Licht, weil die gelbe Farbe dabei sehr blass, die rothe aber erhöht erscheint. Da die Flüssigkeit beim Eintreten des Farbenwechsels aus Violett in Gelb entschieden sauer reagirt, so ist es richtig, dass sie auch schon vor dem Zusatz des zu messenden Alkalis dieselbe Reaction habe; es ist alsdann die zugesetzte Säure das genaue Maass des gesättigten Alkalis, weil die Reaction vor und nach dem Versuch dieselbe ist. Titrirt man dagegen Säuren mit Normalalkali oder Ammoniak, so gibt man der Kochenilletinctur durch Eintauchen eines mit Ammoniak befeuchteten und abgeschleuderten Glasstabes dieselbe violette Farbe, welche nach Beendigung der Messung wieder eintreten muss.

Die Kochenilletinctur hat vor Lackmus den Vorzug, dass sie gelöste kohlensaure Erden ganz deutlich anzeigt und zu messen erlaubt, was bei Lackmus nicht thunlich ist. Dies verdankt sie ihrer Eigenschaft als Säure, womit sie den ganzen Kalk bindet, ungeachtet der Gegenwart von Kohlensäure. In der Siedhitze treibt die Karminsäure Kohlensäure aus. Wenn man verdünnte Kochenilletinctur mit einem Tropfen Säure gelbroth macht und dann mit gestossenem Marmor schüttelt, so tritt nach einiger Zeit wieder die violette Farbe ein, und man hat so den sichtbarsten Beweis von der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in blossem Wasser. Ebenso wird kohlensaure Bittererde, kohlensaurer Baryt und Strontian, rothes Quecksilberoxyd durch die violette Farbe angezeigt, und damit die Löslichkeit dieser Körper in Wasser erwiesen.

Die Karminsäure ist in alkalischer Lösung empfindlich gegen atmosphärischen Sauerstoff. Versetzt man sie mit kohlensaurem oder reinem Alkali und breitet die Flüssigkeit auf einem flachen Teller aus, so wird sie in kurzer Zeit missfarbig, dann ganz entfärbt. Es sollen also die mit der Tinctur versetzten alkalischen Flüssigkeiten nicht lange stehen, sondern sogleich aufgearbeitet werden.

Das Messen kohlensaurer Alkalien mit Normalsäure kann warm geschehen, wenn auch nicht nothwendig. Es findet dabei das mehrmalige Wiedereintreten der violetten Farbe, nachdem schon Gelbroth sichtbar war, ebenso statt, wie der blauen beim Lackmuspigment. Dies geschieht in der Wärme rascher als in der Kälte. Die Gegenwart von Kohlensäure stört nicht so sehr, wie bei Lackmustinctur. Die Erscheinung bei reinen Alkalien und Erden ist sehr scharf und brillant. Einige Tropfen reines Kali oder Natron mit Kochenilletinctur violett gefärbt, werden durch eingeleitete Kohlensäure allerdings etwas blässer, aber nicht so stark, als wenn eine Spur Mineralsäure vorwaltet. Man kann die Operation der Alkalimetrie entweder in weissen Porzellanschalen vornehmen, und das

Digitized by Google

Unsichtbarwerden der Einfallstelle als Ende annehmen, oder man arbeitet in Gläsern mit sehr verdünnten Flüssigkeiten und nimmt die gelbrothe Färbung ohne Stich ins Violette gegen Tageslicht als Zeichen der Beendigung.

Die Kochenilletinctur lässt sich nicht bei schwachen Säuren anwenden. Essigsaures Kali und Natron ruft die violette Farbe hervor, wie kohlensaures Alkali, und bei Zusatz von Säure findet kein deutlicher Farbenwechsel statt. Auch darf kein Eisenoxyd-, Thonerde-, Kupfersalz, überhaupt kein Metallsalz vorhanden sein, welche anormale Farbenwechsel bewirken.

Phosphorsaures Natron bringt die violette Farbe hervor, und diese kann mit $^1/_{10}$ Salzsäure weggenommen werden. Dabei wird so viel $^1/_{10}$ Cl H verbraucht, als wenn 1 At. Natron frei wäre. 1·474 g phosphorsaures Natron erforderten 41 cbcm $^1/_{10}$ Cl H = 0·1276 g Na O; berechnet 0·1271 g. Der Werth eines cbcm $^1/_{10}$ Cl H ist also $\frac{1{\cdot}474}{41} = 0{\cdot}0359$. Im System wäre er 0·0358. Ebenso erforderten 1·140 g phosphorsaures Natron 31·8 cbcm $^1/_{10}$ Cl H, und dies giebt für 1 cbcm genau $\frac{1{\cdot}140}{31{\cdot}8} = 0{\cdot}0358$. Das pyrophosphorsaure Natron erforderte eben so viel Säure als das ungeglühte Salz. Ein ähnliches Verhalten zeigte phosphorsaures Kali vor und nach dem Glühen.

Fernambuk und Rhabarber bieten als alkalimetrische Pigmente keinerlei Vorzüge und können hier übergangen werden. Wildenstein[1]) empfiehlt lebhaft das Hämatoxylinpapier und die Hämatoxylinlösung. Statt des theuren Hämatoxylins wendet er eine weingeistige Lösung oder eine unmittelbar vor dem Gebrauche bereitete Abkochung von reinem Blauholz an. Es kann dazu nicht das im Handel vorkommende gemahlene *Lignum campechianum* verwendet werden, weil dasselbe beim Vermahlen mit kalkhaltigem Brunnenwasser befeuchtet wurde, wodurch es die im Handel gewünschte rothe Farbe angenommen hat. Man muss also ein massives Stück Blauholz ohne Risse und Spalten anwenden, und aus demselben, nachdem die äussere Schicht abgehobelt ist, sich reine Spähne von gelber, dem Mahagoni ähnlicher Farbe verschaffen. Der Farbstoff des Blauholzes ist sehr der Veränderung an Luft und Licht ausgesetzt, und es empfiehlt sich deshalb ein weingeistiger Auszug. Aber auch ein solcher war nach längerem Aufbewahren gänzlich unempfindlich geworden. Kocht man die Spähne mit Wasser, so erhält man selbst mit destillirtem Wasser eine violett gefärbte Flüssigkeit, welche durch Eintauchen eines mit verdünnter Säure benetzten Glasstabes sogleich ins Gelbe umschlägt. In alkalischer Lösung ist der Farbstoff so oxydirbar wie Gerb- und Gallussäure und das ist sein grösster Fehler. Färbt man ihn in starker Verdünnung mit Alkali blau oder blauschwarz, so ver-

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. **2**, 9.

Digitized by Google

schwindet diese Farbe nach kurzer Zeit durch Oxydation und geht in eine schmutzige Missfarbe über. Die Empfindlichkeit dieses Farbstoffs gegen Ammoniak ist sehr gross, und es gelingt kaum, in einem Laboratorium ein schönes Hämatoxylinpapier darzustellen, weil es während des Trocknens schon eine bläuliche Farbe annimmt. Das Papier muss vorher mit Salzsäure und destillirtem Wasser von seinem kleinen Gehalte an kohlensaurem Kalk, aus der Fabrikation her, befreit werden. Gewöhnliches Filtrirpapier färbt sich blau, wenn man die wässerige Abkochung hindurch filtrirt.

Ueber fernere Anwendung dieser Tinctur, um kleine Mengen Metall zu erkennen und zu unterscheiden, sehe man die oben citirte Stelle der Zeitschrift für analytische Chemie. Der Farbstoff des Blauholzes ist ein modificirter Gerbestoff, wie auch seine tintenartige Färbung mit Eisenoxydsalzen beweist. Zur Alkalimetrie im eigentlichen Sinne ist er nicht gut zu verwenden, weil er sich während der Erwärmung mit dem kohlensauren Alkali in seiner Natur verändert, und nachher beim Neutralisiren eine ganz andere Farbe giebt, als er vorher besass, wodurch eine Unsicherheit im Erkennen entsteht. Ueberhaupt sind alle Farbstoffe sehr empfindlich, wenn man nur wenige Tropfen in destillirtes Wasser gibt und dann mit Säuren und Alkalien darauf wirkt. Es kommt aber darauf an, wie sie sich bei Gegenwart grösserer Mengen neutraler Salze verhalten, wodurch ihre Empfindlichkeit wesentlich beeinträchtigt wird.

Kochenilletinctur und Blauholzabkochung werden durch reinen kohlensauren Kalk, Kreide, Marmorpulver sehr rasch ins Violette gefärbt; selbst gewöhnlicher Basalt, welcher kohlensauren Kalk als Bestandtheil enthält, färbt beim Erwärmen oder längerem Stehen die Kochenilletinctur violett. Diese Farbstoffe der Kochenille und des Blauholzes sind am haltbarsten in etwas angesäuerter Lösung, während sie in neutraler und alkalischer Lösung, wie alle Gerbsäuren, durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt werden.

Böttger hat einen weingeistigen Auszug der rothen Blätter von *Coleus Verschaffelti* zu alkalimetrischen Arbeiten empfohlen. Der Farbstoff löst sich nicht in Wasser, kann also nur im weingeistigen Auszug auf Papier übertragen werden. Das passt schon nicht für die Titrirmethode. Vor Kochenille hat er keinen Vorzug.

Das Cyanin wird schon von Kohlensäure entfärbt, und ist deswegen in den meisten, man kann fast sagen in allen Fällen, nicht anwendbar.

Als alkalimetrisches Pigment ist auch die Rosolsäure empfohlen worden. Dieselbe wird dargestellt, wenn man gleich viel Karbolsäure, krystallisirte Oxalsäure und Schwefelsäurehydrat längere Zeit bis 150° C. erhitzt. Man verdünnt mit Wasser, sättigt die freie Schwefelsäure mit Kreide und dampft zur Trockniss ein. Die feste Masse zieht man mit Weingeist aus, wodurch eine tief rothviolett gefärbte Flüssigkeit entsteht, die durch ein Filtrum getrennt wird. Man prüft diese Flüssigkeit mit

Digitized by Google

rothem Lackmuspapier. Man muss dieses abspülen, um die Reaction zu erkennen, da die Flüssigkeit selbst gefärbt ist. Falls sie alkalisch reagirt, setzt man etwas Schwefelsäure an einem Glasstabe hinzu, bis diese alkalische Reaction aufhört. Die Rosolsäure, von unbekannter Zusammensetzung, zeigt dieselben Farbenerscheinungen wie die Kochenilletinctur, nur zeigt sie den kohlensauren Kalk nicht in gleicher Weise an. Durch Säuren wird sie blassgelb, durch reine und kohlensaure Alkalien sehr schön rosenroth, ebenso durch Barytwasser. Der Uebergang ist sehr bestimmt und bei Anwendung von Normalflüssigkeiten immer mit dem Tropfen abschneidend. Vor Lackmus hat das neue Pigment weder in Empfindlichkeit noch Bestimmtheit einen Vorzug und gibt bei kohlensauren Alkalien ganz andere Zahlen als die Lackmustinctur, indem der Farbenwechsel weit früher eintritt.

Pettenkofer hat das Pigment der Kurkumawurzel in einer besonderen Weise zur Bestimmung von Kohlensäure verwendet. Es ist harziger Natur und kann nur durch Weingeist vollkommen ausgezogen werden. Beim Vermischen des weingeistigen Auszugs mit Wasser entsteht eine Trübung. Die Empfindlichkeit ist nicht so gross als bei Kochenille und Blauholz, indem der kohlensaure Kalk im Brunnenwasser nicht davon angezeigt wird. Alkali färbt braungelb, Säure lichtgelb. Diese beiden Farben unterscheiden sich nicht so scharf als gelb und violett oder roth und blau; und aus diesem Grunde wird die Kurkuma seltener zur Alkalimetrie verwendet.

Pettenkofer wendet das Kurkumapapier an, um das Verschwinden der alkalischen Reaction zu erkennen. Reines und etwas verdünntes Barytwasser wird mit der Pipette abgemessen und aus einer Bürette mit $^1/_{10}$ Oxalsäure oder $^1/_{10}$ Salzsäure (welche ich vorziehe) allmälig gesättigt. Von Zeit zu Zeit macht man mit einem Glasstab einen Tupf auf das Kurkumapapier, wobei sich besonders der äussere Rand des Tropfens stark braun färbt. Es findet hier eine Art Filtration statt, wozu gerade die harzige Beschaffenheit des Farbstoffes günstig wirkt, da derselbe ungelöst bleibt, also seine Stelle nicht verändern kann. Es muss die ganze alkalische Flüssigkeit durch diesen Rand nach aussen dringen. Jenseits dieses Randes entsteht ein nasser Kranz ohne Färbung. Durch diesen Umstand wird die Farbenveränderung auf einen sehr schmalen Ring beschränkt, und erscheint dadurch um so deutlicher. Gegen Ende der Sättigung bleibt der mittlere Theil des Tropfens ganz ungefärbt und nur der Rand zeigt eine schmale braune Linie. Diese Reaction gehört zu den empfindlichsten, welche bekannt sind, und hat das Eigenthümliche, dass sie mit keinem Ueberschuss der titrirten Flüssigkeit endigt, wie alle anderen alkalimetrischen Proben. Das Nähere wird weiter unten berührt werden.

Die Kurkumawurzel enthält zwei gelbe Farbstoffe, von denen der eine in Wasser, der andere in Weingeist löslich ist. Der wasserlösliche ist unempfindlich gegen Alkalien, der in Weingeist lösliche aber sehr

Digitized by Google

empfindlich. Das Kurkumapapier wird deshalb viel empfindlicher, wenn man den in Wasser löslichen Stoff vorher mit vielem Wasser auszieht. Man weicht die ganzen Knollen in viel Wasser ein, giesst dies mehremal ab, so lange es noch gefärbt wird, und trocknet die Wurzelknollen zuletzt im Dunkeln, wenigstens im Schatten. Die gleich zur Tinctur bestimmten kann man noch feucht mit Weingeist übergiessen, längere Zeit warm stellen, und dann die Tinctur abgiessen, nöthigenfalls filtriren.

Um das Kurkumapapier herzustellen benutzt man ein vollkommen weisses Filtrirpapier von lockerer Konsistenz und nicht zu dünn. Man giesst die weingeistige Tinctur in einen flachen Teller und zieht schmale Streifen des Papiers durch die Flüssigkeit hindurch, lässt etwas abtröpfeln und das getränkte Papier in einem dunkeln Raum trocknen. Man zerschneidet es in kleine Stücke, die in einer Blechdose mit Charnierdeckel oder Schachtel gegen Licht geschützt aufbewahrt werden.

Das Kurkumapapier ist nicht bei kohlensaurem Natron oder Kali zu gebrauchen, sondern nur bei ätzendem Alkali oder Erden, insbesondere bei Barythydrat. Wenn man 10 cbcm normal kohlensaures Natron mit Normalsalzsäure auf Kurkumapapier prüft, so hört die Färbung schon bei 6·6 bis 7 cbcm der Säure auf, während 10 cbcm hätten sollen verbraucht werden. Setzt man Lackmustinctur zu, so tritt die Farbenveränderung erst bei Zusatz von 10 cbcm Normalsalzsäure ein. Lackmuspapier und Tinctur geben dieselbe Zahl, dagegen Kurkumatinctur und Papier nicht.

Weiske[1]) empfiehlt die Salicylsäure als acidimetrischen Indicator. Gelöste Salicylsäure gibt mit neutralem Eisenchlorid eine tief violette Färbung, indem sie zum Theil die Salzsäure verdrängt. Durch Mineralsäuren geht diese Farbe ganz verloren, ebenso durch Oxalsäure, nach demselben Grundsatz, womit man Tintenflecken durch Säuren wegnimmt. Durch Alkalien geht die Farbe je nach der Koncentration in Braun, Rothgelb und Gelb über. Man versetzt etwas weingeistige Salicylsäurelösung mit Wasser und fügt einige Tropfen Eisenchlorid hinzu, dann mit einem Glasstabe kleine Mengen Aetzkali, bis die braunrothe Farbe eingetreten ist. Von dieser Flüssigkeit setzt man der zu messenden Säure eine kleine Menge zu, wobei die Farbe durch violett in farblos übergeht, wenn die Säure stark ist, aber nicht bei Essigsäure. Durch ätzendes Alkali erscheint zuerst Violett wieder, und geht dann plötzlich in Gelb über mit Fällung von Eisenoxyd. Die Bestimmtheit der Erscheinung ist gar nicht mit Lackmus zu vergleichen, sondern steht diesem weit nach.

Die eigenthümliche Farbenwirkung der Säuren und Alkalien auf Pflanzenpigmente habe ich aus der mechanischen Theorie der Affinität erklärt. Die Säuren haben eine andere Molecularbewegung als die Oxyde; erstere haben wenige und breite Schwingungen, letztere viele und schmale. Ich nehme an, dass die Säure und das Alkali dem empfindlichen Pigment

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 324.

Digitized by Google

seine eigene Bewegung mittheile. Da nun die Farben auch nur auf einer Molecularbewegung beruhen, so ist der Schluss aus der Farbe auf diese Bewegungen gerechtfertigt. Im Lichtspectrum liegt die grösste Summe der Bewegung nach der rothen Seite hin und darüber hinaus. Da aber optisch nachgewiesen ist, dass die rothen Strahlen weniger Schwingungen als die violetten haben, so müssen ihre Schwingungen breiter sein, um den Ueberschuss der Wärme zu erklären. Daraus folgt dann, dass diejenigen Körper, welche die Farbe nach der rothen Seite hin verändern (Säuren), ebenfalls wenige und breite Schwingungen haben, und umgekehrt. Die Sättigung ist der Act, wo die ungleichen Schwingungen sich in Zahl und Breite ausgleichen, indem ein Theil der Bewegung als Wärme bei der Sättigung austritt.

Bereitung der normalen kohlensauren Natronlösung.

Diese Lösung soll 53 g chemisch reines wasserleeres kohlensaures Natron in einem Liter enthalten. Diese Bedingung ist nicht ganz leicht zu erfüllen. Zunächst muss man sich ein chemisch reines krystallisirtes kohlensaures Natron verschaffen. Man kann sich ein solches durch öfteres Umkrystallisiren des reinsten im Handel vorkommenden kohlensauren Natrons bereiten. Dies lässt man erst an der Luft verwittern, wodurch es zu einem feinen Mehl zerfällt. Man bringt dieses dann in einen Trockenraum und lässt es so weit austrocknen, als es hier geschehen kann. Das so getrocknete Pulver wird in einer Porzellan- oder Platinschale bei starkem Feuer erhitzt und mit einem Spatel so lange umgerührt, bis eine darauf gelegte kalte und trockne Glasplatte keinen Hauch von Feuchtigkeit mehr annimmt. Die ganze Schale lasse man mit einem Teller bedeckt, womöglich neben Chlorcalcium in einem geschlossenen Raume erkalten. Unterdessen hat man auf der Wage eine leere Porzellanschale und 53 g auf der rechten Seite mit Tara auf der linken ins Gleichgewicht gebracht. Man nimmt nun die 53 g weg und ersetzt das Gewicht rasch mit dem trocknen kohlensauren Natron.

Es muss nun dieses Salz ohne Verlust in die Literflasche gebracht werden, was bei dem unvermeidlichen Stauben nicht ganz leicht ist. Man wird deshalb besser thun, dasselbe in einem geräumigen Becherglase erst zu lösen und dann in die Literflasche mit Nachspülen einzugiessen. Man setzt etwa 150 bis 200 cbcm bereits richtig geröthete Lackmustinctur hinzu und füllt bei 14° R. bis an die Marke. Die Flüssigkeit wird durch Schütteln innig gemischt.

Bei dieser Arbeit liegt eine kleine Unsicherheit darin, dass das kohlensaure Natron, in einer Porzellanschale erhitzt, wohl noch kleine Mengen Feuchtigkeit enthalten, und dann, dass es beim Wägen in der offenen

Digitized by Google

Schale noch eine kleine Menge anziehen kann. Wenn das kohlensaure Natron rein war, so kann man die Richtigkeit der Lösung durch einen Wägungsversuch prüfen. Man pipettire 50 cbcm davon in eine halbkugelige Platinschale, aber nicht in einen Platintiegel, lasse im Wasserbade vollkommen austrocknen, und erhitze dann vorsichtig bis zum leichten Glühen des Bodens. Die vorher tarirte Schale wieder gewogen ergibt dann das Gewicht des kohlensauren Natrons, welches von 50 cbcm 2·65 g betragen muss. Fehlt etwas daran, so lässt sich die Flüssigkeit im Mischcylinder durch Zusatz des Fehlenden richtig stellen.

Die Anwendung des krystallisirten kohlensauren Natrons mit 10 At. Wasser ist nicht anzurathen, da dasselbe immer Mutterlauge eingeschlossen hält, selbst wenn es chemisch rein ist. Man ist dadurch über die Menge des darin enthaltenen wasserleeren Salzes ungewiss. Auch lässt sich der Wassergehalt nicht leicht ohne Verlust bestimmen, weil das Salz in seinem Krystallwasser geschmolzen spritzt und Tröpfchen über den Rand der Schale wirft. Man versuche nicht, dasselbe in einem Platintiegel einzutrocknen und zu glühen, weil es sich beim Trockenwerden stark ausdehnt und den Boden des Platintiegels herausdrückt, eine Erfahrung, die ich zu grossem Nachtheil an einem guten Tiegel gemacht habe.

Für den technischen Betrieb ist es zweckmässig, eine grössere vorräthige Menge reinen Salzes in verwittertem Zustande zu besitzen, aus welcher man sich in jedem Augenblick die normale Titrirflüssigkeit herstellen kann. Es wird also vorausgesetzt, man habe krystallisirtes, chemisch reines kohlensaures Natron. Man lasse dasselbe stark verwittern und siebe es durch ein eisernes Sieb auf einen reinen Bogen Papier und bringe es in diesem Zustande in eine weithalsige Flasche, in welcher man es durch Schütteln vollständig vermischen kann. In diesem Salze bestimmt man den Wassergehalt durch eine Glühung einer gewogenen Menge in einem Platintiegel. Da es in diesem Zustande nicht mehr in seinem Wasser schmilzt, so ist keine Gefahr für den Platintiegel vorhanden. Gesetzt, das Salz enthielte noch 10 Procent Wasser, so hätte man für wasserleeres Salz $^1/_9$ mehr zu nehmen, also für 53 g wasserleeres Salz $53 + \frac{53}{9} = 53 + 5{\cdot}888 = 58{\cdot}888$. Zieht man davon $^1/_{10}$ für Wasser ab, also

$$\begin{array}{r} 58{\cdot}888 \\ -\ 5{\cdot}888 \\ \hline 53\,g \end{array}$$

so bleiben 53 g reines Salz, welche man haben wollte; oder allgemein, wenn m Gramm verwittertes Salz n wasserleeres geben, so hat man für 53 g, $\frac{53\,m}{n}$ zu nehmen.

Alle Unsicherheiten der Grundlage des Systems folgen in jeden einzelnen Versuch nach. Es war dies einer der Gründe, weshalb in der ersten Auflage dieses Werkes die krystallisirte Oxalsäure als Ausgangspunkt der Alkalimetrie gewählt wurde.

Digitized by Google

Das doppelt kohlensaure Natron kommt im Handel häufig chemisch rein vor. Man kann sich auch dieses Salzes bedienen, um durch Glühen ein reines, einfach kohlensaures Natron herzustellen. 84 g doppelt kohlensaures Natron geben durch Glühen 53 g einfach kohlensaures Natron. Wenn man also in einen gewogenen Platin- oder Silbertiegel $84^1/_2$ g doppelt kohlensaures Natron einwägt und dasselbe durchglüht, dann neben Chlorcalcium erkalten lässt, so hat man nach dem Erkalten mit Hülfe der vorgerichteten Wage nur eine kleine Menge des Salzes herauszunehmen, um die richtige Menge von 53 g übrig zu behalten.

Für Pottaschefabriken würde sich eine normale Flüssigkeit aus 69·11 g reinen kohlensauren Kalis empfehlen, die man durch Erhitzen von Bicarbonat darstellen konnte. Gewöhnlich aber werden hier empirische Lösungen, also mit 10 g reinem kohlensauren Kali im Liter, angewendet.

Bereitung der Normalsäure.

Die reine Salzsäure ist jeder anderen Säure vorzuziehen, obgleich viele Sodafabriken noch nach dem Vorgange Gay-Lussac's Schwefelsäure anwenden.

Es wird vorausgesetzt, dass man normale Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali in Händen habe. 10 cbcm normal-kohlensaures Natron erforderten aus einer engen Pipette 1·4 cbcm reine käufliche Salzsäure. Darnach wurden 140 cbcm im Mischcylinder zu 1000 cbcm verdünnt. Jetzt waren 9·5 cbcm nöthig, um 10 cbcm normal-kohlensaures Natron zu sättigen. Die noch vorhandenen 990 cbcm Salzsäure wurden (nach dem Ansatz 9·5 : 10 = 990 : 1042) zu 1042 cbcm verdünnt und nun stimmte die Säure auf 10 cbcm. Allein da hier nur das kleine Volum von 10 cbcm zur Wirkung kam, so kann man diese Säure noch nicht für vollkommen richtig halten, weil bei Verbrauch grösserer Mengen sich der Fehler multipliciren würde. Man misst deshalb noch 50 cbcm normal-kohlensaures Natron ab und titrirt es aus der gefüllten Bürette auf roth, und wenn es jetzt stimmt, so ist die Säure richtig.

Bei Schwefelsäure würde man 50 g oder 27·5 cbcm koncentrirte Schwefelsäure zu 1 Liter verdünnen und dann dieselben Proben wie oben machen.

Die alkalimetrische Operation nach der ersten Methode.

Man bringt das zu prüfende Alkali, nachdem es gewogen, in Lösung, wobei nur im Falle eines unlöslichen Rückstandes eine Filtration und Auswaschung vorzunehmen ist. Die Flüssigkeit färbt man mit bereits

Digitized by Google

gerötheter Lackmustinctur möglichst gleich stark blau, erhitzt sie in einer flachen Porzellanschale und lässt aus der Bürette die Normalsäure zufliessen, bis nach dem Eintritte der violetten Farbe das lebhafte Aufbrausen etwas nachgelassen hat. Nun erwärmt man bis nahe zum Kochen, rührt um, lässt die Blasen etwas platzen und führt dann die Operation mit Aufmerksamkeit zu Ende. Das Darüberschwimmen der von der Kohlensäure herrührenden Blasen verhindert sehr das richtige Erkennen, weil man den Boden der Schale nicht sehen kann. Ein kleines Stückchen Paraffin oder frische Butter, welches man in die Schale wirft, befördert sehr das Platzen der Blasen und gibt eine reine Oberfläche.

Sehr deutlich nimmt man den Farbenwechsel in flachen cylindrischen Glasgefässen mit glattem Boden wahr, welche zum Krystallisiren von Salzen verwendet werden. Sie können 120 bis 130 mm Durchmesser und 70 bis 80 mm Höhe haben. Man fasst sie am Rande an und bewirkt das Vermischen der Flüssigkeit mit der Säure durch leichtes Schwenken. Die Flüssigkeitsschicht ist nicht hoch, etwa 10 bis 12 mm, und ein einfallender Tropfen Säure färbt bis auf den Boden. Man hält sie 30 bis 40 mm hoch über einem weissen Papier oder Porzellanteller. Die Klarheit der Erscheinung lässt nichts zu wünschen übrig.

Gay-Lussac färbte zwar seine Flüssigkeiten mit Lackmustinctur, allein er beendete die Operation selbst mit Lackmuspapier. Die freie Kohlensäure der Flüssigkeit wirkt röthend auf das Lackmuspapier; lässt man aber den Strich trocknen, so wird er wieder blau, wenn Kohlensäure die Ursache der Röthung war; dagegen bleibt der Strich geröthet, wenn die Säure der Maassflüssigkeit vorwaltet. Mit Anwendung dieses Kennzeichens wird die alkalimetrische Operation zeitraubend, indem sie dadurch zu einer Tüpfeloperation wird, und man auch das Abtrocknen der Striche abwarten muss. Ausserdem ist die Wirkung der sehr dünn aufgestrichenen Flüssigkeit ungleich auf ein stark blaues oder schwach geröthetes Lackmuspapier, weil eine so kleine Menge der Probeflüssigkeit damit in Berührung kommt. In einem besonderen Falle blieb ein rein blaues Lackmuspapier nach dem Trocknen blau, dagegen ein violettes Lackmuspapier wurde deutlich geröthet. Der Punkt der Neutralität nach dem Erkennen der Einfallstelle war schon um mehrere Tropfen Normalsäure überschritten. Es ist in jedem Falle wünschenswerth, eine Tüpfeloperation in eine glatte Zusatzmethode zu verwandeln. Durch den Zusatz der Lackmustinctur zur Säure und dem Alkali ist diese Schärfe erreicht. Gay-Lussac operirte mit ungefärbter Schwefelsäure; er sah also den einfallenden farblosen Tropfen an der Einfallstelle als schwächer gefärbt. Um diese Unsicherheit zu vermeiden, wandte er das Trocknen des Lackmuspapieres an.

Es ist jedoch auch hier gut, das Urtheil durch den Augenschein zu unterstützen. Um dies bei allen Versuchen durch denselben Körper zu thun, bereite man drei kleine Flaschen, welche in 100 cbcm Wasser 2 cbcm Lackmustinctur enthalten. Das eine Glas bleibt unverändert blau, das

Digitized by Google

zweite wird durch hineingeleitete Kohlensäure violett und das dritte durch einen Tropfen Normalsäure zwiebelroth gefärbt. Stellt man diese Gläser vor sich auf, so hat man im Verlauf der Operation immer einen Gegenstand des Vergleiches vor sich, nach welchem man beurtheilen kann, in welchem Zeitpunkte der Arbeit man sich befindet. Zuletzt geht die Farbe bei gleichen Mengen durch einen Tropfen Normalsäure, bei grösseren durch zwei oder drei Tropfen aus der violetten Kohlensäurefärbung in die zwiebelrothe über. Sobald die Probe dem dritten Glase ähnlich wird, beobachtet man die Einfallstelle genau und beendigt danach die Operation.

Die vorangehende richtige Färbung der Lackmustinctur, welche zu dem Normalnatron gesetzt wird, bedeutet, dass man nicht das Alkali der Lackmuslösung mit messen will; dagegen ist der Zusatz der Säure in der Lackmustinctur der Probesäure von geringerer Bedeutung, weil die gefärbte Säure auf das Normalnatron gestellt wird, und auch nachher die Farbe zwiebelroth bleibt.

Richtigstellung der Normalflüssigkeiten und Urprüfung derselben.

Wir haben oben gesehen, wie man mit der 10-cbcm-Vollpipette und einer gleich grossen, in 10tel cbcm getheilten Pipette der Normalsäure eine annähernde Richtigkeit geben kann. Diese Flüssigkeit ist aber wahrscheinlich noch mit einem Fehler behaftet, der erst gefunden wird, wenn man grössere Mengen derselben gebraucht. Man könnte diese Flüssigkeit mit der normalen kohlensauren Natronflüssigkeit durch die alkalimetrische Operation vergleichen, wenn man beide aus grösseren in 5tel cbcm getheilten Büretten auslaufen liesse und die zusammengehörigen Zahlen notirte. Dies setzt die Richtigkeit der Natronflüssigkeit voraus. Wenn aber diese auch schon längere Zeit bereitet ist und ihre Richtigkeit selbst bezweifelt wird, so muss man zur Wage zurückkehren. Man kann diese Operation die Urprüfung nennen, weil man damit auf die ursprüngliche Substanz zurückgeht. Sie sollte bei genauen Analysen jedesmal vorgenommen werden, wenn die titrirten Flüssigkeiten längere Zeit bereitet waren. Die Urprüfung gestattet, jede fehlerhafte Flüssigkeit ohne irgend einen Zusatz durch eine einfache Berechnung in eine richtig normale zu verwandeln; sie korrigirt den absoluten Fehler der Bürette und den Fehler der Temperatur für den Tag.

Die Urprüfung wird zuerst mit der Säure vorgenommen, und dann mit der richtig gestellten Säure auf das kohlensaure Natron übertragen. Man bedarf dazu absolut chemisch reiner Substanzen. Diese können in

Digitized by Google

jeder beliebigen, aber genau durch die Wage bestimmten Menge angewendet werden.

Am besten lassen wir hier einen bestimmten Fall vortreten.

Es ist eine mit Normalsalzsäure bezeichnete Säure vorhanden, deren Gehalt mit der grössten Schärfe festgestellt werden soll.

Chemisch reines doppelt kohlensaures Natron wurde in einen Platintiegel gebracht und geglüht. Es bedarf hier eigentlich nur der Wägung nach dem Glühen, allein der Belehrung wegen wurde es auch vor dem Glühen gewogen und 4·1015 g schwer gefunden. Nach dem Glühen wog es 2·590 g. Da 84 doppelt kohlensaures Natron 53 wasserleeres einfach kohlensaures Natron enthalten, so würden 4·1015 g doppelt kohlensaures Natron 2·588 g einfach kohlensaures geben müssen, während der Versuch 2·590 g ergeben hat. Das doppelt kohlensaure Natron hat also genau die Zusammensetzung, welche die Atomzahl 84 ergab. Die 2·59 g einfach kohlensaures Natron alkalimetrisch gesättigt, erforderten 49·1 cbcm der zu prüfenden Säure. Im System müssten 2·59 g kohlensaures Natron, nach der Proportion

$$53 : 1000 = 2{\cdot}59 : x, \text{ woraus}$$

$$x = 48{\cdot}87$$

48·87 cbcm Normalsäure sättigen; in Wirklichkeit wurden aber 49·1 cbcm gebraucht. Wir suchen also, mit welcher Zahl man die gebrauchten 49·1 cbcm multipliciren müsse, damit die richtige Zahl 48·87 herauskomme, oder

$$x \,.\, 49{\cdot}1 = 48{\cdot}87$$

$$x = \frac{48{\cdot}87}{49{\cdot}1} = 0{\cdot}9953.$$

In gleicher Art wurden zur Kontrole und Beurtheilung der Schärfe der Bestimmung 4·6725 g doppelt kohlensaures Natron geglüht und 2·947 g Rest erhalten. Die Berechnung nach der Formel ergibt 2·948 g. Dazu wurden alkalimetrisch verbraucht 55·9 cbcm derselben Säure. Nach der Proportion

$$53 : 1000 = 2{\cdot}947 : x$$

würden 55·6 cbcm haben verbraucht werden müssen. Der korrigirende Factor ist also

$$\frac{55{\cdot}6}{55{\cdot}9} = 0{\cdot}9946.$$

Das Mittel beider Factoren ist 0·9949, oder abgerundet:

$$0{\cdot}995.$$

Man hat also die verbrauchten Cubikcentimeter dieser Säure mit 0·995 zu multipliciren, um sie in normale zu verwandeln und ihre Angaben nach den systematischen Tafeln berechnen zu können. Die obige Säure war demnach um $^1/_2$ Procent zu schwach und man würde alle alkalimetrischen Bestimmungen um $^1/_2$ Procent zu hoch gefunden haben. Da es sehr schwer ist, einen so kleinen Fehler in Wirklichkeit zu ver-

Digitized by Google

bessern, so bleibt es gerathener, den Fehler genau zu bestimmen und ihm Rechnung zu tragen, gerade wie man bei einer astronomischen Uhr nicht die Zeiger stellt, sondern nur den Fehler durch Berechnung beseitigt.

Man wird sich leicht überzeugen können, dass unter den Umständen, wo die Urprüfung gemacht worden ist, der Fehler der Temperatur ebenfalls beseitigt ist, wenn man bei gleichgebliebener Temperatur wirkliche Bestimmungen vornimmt. Endlich ist auch noch der absolute Fehler der Bürette korrigirt. Unter absolutem Fehler der Bürette versteht man die Abweichung der Zahlen der Bürette gegen die Literflasche. Es ist sehr leicht, die Theile der Bürette unter sich richtig und proportional zu machen, dagegen ist es sehr schwierig, den absoluten Inhalt der Bürette zu dem Liter richtig darzustellen. Dass der Inhalt einer Bürette, wo sie z. B. 50 cbcm zeigt, gerade zwanzigmal in die Literflasche gehe, ist schwieriger zu erreichen, als dass die Abtheilungen von 0 bis 10, von 10 bis 20 u. s. w. einander ganz gleich seien. So wie man mit Gewichten, welche unter sich richtig sind, aber zum Kilogramm in keinem richtigen Verhältnisse stehen, genaue Analysen machen kann, ebenso kann man mit einer Bürette, deren Theile unter sich richtig, zum Liter aber in keinem richtigen Verhältnisse stehen, richtige Analysen machen. Man muss dazu die Urprüfung der Säure mit derselben Bürette vornehmen, womit man die Analysen machen will. Dies heisst den absoluten Fehler der Bürette korrigiren.

Mit der richtig gestellten Säure wird nun die kohlensaure Natronlösung festgestellt. Man füllt diese Lösung in eine Bürette und lässt 50 cbcm in ein Becherglas einlaufen, oder man fasst 50 cbcm in einer Vollpipette ab und bestimmt alkalimetrisch mit der bereits festgestellten Säure.

Es war eine grössere Menge ursprünglich als normalkohlensaures Natron bereitete Flüssigkeit vorhanden, und es sollte nun der alkalimetrische Werth genau ermittelt werden. 50 cbcm dieser Flüssigkeit waren in zwei Versuchen = 48·5 cbcm Salzsäure gefunden worden; da die Salzsäure erst mit 0·995 musste multiplicirt werden, so stellen die 48·5 cbcm nur 48·26 cbcm Normalsalzsäure vor.

Nach der Gleichung $x \,.\, 50 = 48{\cdot}26$ ist der Factor für die vorliegende Natronlösung

$$= \frac{48{\cdot}26}{50} = 0{\cdot}965.$$

Diese Zahl gibt nun auch zugleich die Stärke der Flüssigkeit, die normale = 1 gesetzt, an. Wollte man die Flüssigkeit wirklich richtig stellen, so kann man dies nun leicht nach einer Berechnung. Es verhält sich die normale Stärke zur gefundenen, wie das in der normalen enthaltene kohlensaure Natron zu dem in der untersuchten enthaltenen, also:

$$1 : 0{\cdot}965 = 53 : 51{\cdot}145.$$

Digitized by Google

Es fehlen also noch (53 weniger 51·145 oder) 1·855 g wasserleeres kohlensaures Natron auf das Liter. Setzt man diese nachträglich zu, so findet sich, dass die Flüssigkeit normal oder doch sehr nahe daran ist. Im vorliegenden Falle geschah dies, und es zeigten sich 50 cbcm Natronlösung = 50·2 cbcm Salzsäure; korrigirt man diese mit ihrem Factor 0·995, so erhält man 49·949 cbcm normal, und diese durch 50 dividirt geben 0·99898 oder abgekürzt 0·999 als die wirkliche Stärke der in Rede stehenden kohlensauren Natronlösung, also richtig bis auf $^1/_{10}$ Proc.

Den gefundenen Factor bemerkt man auf einem Schildchen an der Flasche selbst.

Es ist einleuchtend, dass man nach diesem Verfahren mit jeder beliebigen Flüssigkeit arbeiten kann, indem alle durch die Urprüfung auf normale zurückgeführt werden. Sicherlich kann man den Fehler leichter bestimmen und demselben Rechnung tragen, als ihn in Wirklichkeit wegschaffen. Dabei würde man zu beachten haben, dass man sich von den normalen Flüssigkeiten nicht zu weit entferne, weil alsdann die Färbungen ungleich auftreten können. In technischen Anstalten würde jedoch jede Art von Berechnung unangenehm sein, und der vorstehende Chemiker würde sich hier die Mühe geben müssen, die Flüssigkeiten möglichst normal zu stellen, damit die Resultate ohne Weiteres an der Bürette abgelesen werden können. Die kleine Mühe der Multiplication mit einer dreistelligen Zahl wird durch Anwendung der Crelle'schen Rechentafeln sehr erleichtert, die schon oben (S. 70) erwähnt wurden.

Zweite Methode, vom Verfasser.

Oxalsäure (Kleesäure) als Grundlage der Alkalimetrie.

Die krystallisirte Oxalsäure ($C_2O_3 + 3$ aq. = 63) stellt luftbeständige, farblose Krystalle von bedeutend saurem Geschmack und starker Wirkung auf Pflanzenfarben dar. Sie kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor und lässt sich durch Umkrystallisiren sehr leicht in noch grösserer Reinheit darstellen.

Wenn man die rohe Oxalsäure des Handels in Wasser auflöst, so bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches oxalsaurer Kalk ist. Er wird, im verschlossenen Platintiegel geglüht grau, braust dann mit

Digitized by Google

Säuren und gibt die Reactionen von Kalk. Er rührt offenbar von Anwendung des Brunnenwassers zum Umkrystallisiren her.

Eine andere Verunreinigung besteht in einem kleinen Rückhalte von saurem oxalsaurem Kali. Wenn man die umkrystallisirte Säure in einem Platintiegel sublimirt und zuletzt zerstört, so bleibt eine kleine Menge eines weissen Körpers übrig, der sich als kohlensaures Kali herausgestellt hat. Er ist in Wasser löslich, reagirt dann stark alkalisch und gibt mit Chlorplatin den bekannten krystallinischen Niederschlag. Bei einem Versuche hinterliess eine zweimal krystallisirte Säure von 50 g Säure 0·118 g kohlensaures Kali, welches als saures oxalsaures Kali vorhanden war. Man hätte nun hieraus schon eine korrigirte Zahl für diese Oxalsäure berechnen können, allein es war vorzuziehen, dieselbe lieber ganz rein darzustellen.

Bei dem Lösen der Oxalsäure bemerkt man, dass gegen Ende ein sehr schwerlöslicher Salzrest bleibt, welcher nur mittelst Anwendung von Wärme in Lösung übergeht. Wenn man diesen Salzrest ganz zurücklässt, statt ihn durch Wärme zu lösen, so erhält man aus der Lösung fast ganz reine Krystalle.

Man führt die Reinigung der Säure in der Art aus, dass man die rohe Säure mit lauwarmem destillirten Wasser in einen Kolben übergiesst und durch Umschwenken löst, so dass noch ein grosser Theil der Säure ungelöst bleibt.

Man filtrirt und stellt zur Krystallisation hin. Die Krystalle lasse man auf einem Trichter abtröpfeln oder bringe sie auf die Centrifugalmaschine, dann lasse man auf Filtrirpapier abtrocknen, bis nicht mehr das geringste Haften einzelner Theilchen an frischem Papiere stattfindet. Ganz damit übereinstimmend hat auch Maumené (Compt. rend. 58) vorgeschrieben, die filtrirte Lösung etwas krystallisiren zu lassen, dann die Mutterlauge abzugiessen und in einer neuen Schale auskrystallisiren zu lassen. Die fremden Salze sind vorzüglich in dem ersten Anschuss enthalten. Er empfiehlt deshalb folgendes Verfahren. Man löse die gewöhnliche Säure in soviel Wasser auf, dass sie nur 10 bis 20 Procent Krystalle gibt, je nach dem Grade der Unreinheit. Die ersten Krystalle beseitigt man. Die Mutterlauge dampft man ab, und wenn man die Krystalle, welche sie liefert, zwei- bis dreimal umkrystallisirt, hat man eine Säure, welche ganz frei von oxalsauren Alkalien ist. Als eine Methode der Reinigung der Oxalsäure wird empfohlen, dieselbe in einer sehr verdünnten Salzsäure (4- bis 6proc.) heiss aufzulösen, zu filtriren und während des Erkaltens beständig umzurühren, damit nur kleine Krystalle entstehen, welche etwas abgewaschen an der Luft getrocknet werden. Etwaige Gehalte von Erden und Alkalien bleiben als Chlormetalle in der Mutterlauge. Ebenso ist das Auflösen in verdünntem Weingeist empfohlen worden, worin sich die Salze nicht lösen. Die so gereinigte Säure dient zur Grundlage der Alkalimetrie. Sie empfiehlt sich zu diesem Zwecke durch folgende Eigenschaften:

Digitized by Google

1) Sie ist stark sauer und steht der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Pflanzenpigmente kaum nach.

2) Sie ist im trocknen Zustande unveränderlich. Sie zerfliesst nicht und verwittert nicht. Man kann sie deshalb mit der grössten Ruhe und Sicherheit auf der Wage in beliebiger Menge auswägen. Hierin hat sie einen wesentlichen Vorzug vor der Schwefelsäure, welche als eine Flüssigkeit an sich nicht leicht in beliebiger Menge abgewogen werden kann, dann auch während des Abwägens rasch Wasser anzieht.

Die Reinheit der Schwefelsäure als wirkliches erstes Hydrat ist schwer festzustellen; wenn sie auch gleich nach der Bereitung dieser Bedingung entsprochen hätte, so wird sie doch durch öfteres Oeffnen der Flasche und schlechten Verschluss allmälig wasserhaltiger und man kann den ganzen Inhalt einer Flasche nicht mit absoluter Sicherheit ausgebrauchen. Nach den Versuchen von Marignac ist aber selbst die durch Abdestillation concentrirte Schwefelsäure nicht das erste Hydrat, sondern hält meistens $^1/_{12}$ Atom Wasser mehr. Die Oxalsäure ändert sich aber weder in der Flasche, noch an freier Luft.

3) Die Oxalsäure zersetzt sich nicht in Lösung, sie schimmelt nicht wie Weinsäure und Citronensäure, mit denen sie die Eigenschaft des festen Zustandes gemein hat.

4) Sie ist nicht flüchtig in heissen und kochenden Flüssigkeiten.

5) Einzelne verschüttete Tropfen trocknen ein, ohne eine Zerstörung von Kleidungsstücken nach sich zu ziehen. Schwefelsäuretropfen erscheinen auch anfänglich nur als Feuchtigkeit, durch Eintrocknen concentriren sie sich und zerstören das damit befeuchtete Gewebe. Beim Arbeiten im Sitzen ist dies nicht zu übersehen.

Die Anwendung der Oxalsäure als alkalimetrisches Mittel ist im November 1854 von Astley Price in der Chemical-Gazette veröffentlicht worden. Ich bemerke, dass ich die Methode schon im September 1852 bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Wiesbaden vorgetragen habe und dass die erste Mittheilung darüber in den Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 86, S. 129, Maiheft 1853, geschehen ist.

Um Zehntelsäure zu bereiten, löse man 6·3 g Oxalsäure zu 1 Liter. Erdmann empfiehlt die durch Verwitterung auf 1 At. Wasser gebrachte Oxalsäure. Dazu ist erfahrungsmässig gar keine Veranlassung, denn es gibt wenige krystallinische Körper, die sich in so glänzenden Krystallen erhalten und an der Luft so wenig verwittern, als gerade die Oxalsäure. Das höhere Atomgewicht der dreifach gewässerten Oxalsäure ist hierbei als sehr nützlich beim Abwägen mitzunehmen. Dagegen ist die Lösung der Oxalsäure nicht ganz unempfindlich gegen Licht, besonders die verdünnte Zehntellösung. Durch Oxydation zu Kohlensäure, ob unter Wasserstoffentwicklung oder nicht, steht dahin, wird sie allmälig schwächer. Es empfiehlt sich also, sie in Porzellankrügen, oder innerhalb undurchsichtiger Umhüllung aufzubewahren.

Digitized by Google

Darstellung der Normaloxalsäure.

Man wäge auf einer guten Wage 63 g = 1 Atom in Grammen ausgedrückt krystallisirte Oxalsäure ab, bringe sie auf Glanzpapier gelegt in eine Literflasche, fülle diese zwei Drittel mit destillirtem Wasser und bewirke die Lösung durch Umschwenken; dann fülle man die Flasche mit Wasser bis an die Marke, indem man dieselbe gerade schwebend an dem Rande des Halses gehalten vor die Augen bringt. Die Temperatur von 14° R. beachte man ebenfalls. Wenn man mit Lackmus arbeitet, so kann man diese Säure mit 150 bis 200 cbcm rother Lackmustinctur roth färben. Man verschliesse die Literflasche und schüttele tüchtig durch. Wenn die Säure nicht gefärbt ist, so bezeichne man sie durch ein rothes Schildchen, um Missgriffe im Ein- und Ausgiessen zu vermeiden.

Darstellung der alkalischen Normalflüssigkeit.

Die alkalische Normalflüssigkeit ist ein reines kohlensäurefreies Alkali von derselben Stärke wie die Normaloxalsäure. Man kann dazu Kali, Natron oder Ammoniak nehmen. Das ätzende Natron zeigte sich sehr zerstörend auf die Büretten wirkend, weshalb es durch Aetzkali ersetzt wurde, was weit weniger das Glas angriff. Die Ursache dieses Unterschiedes ist noch nicht aufgefunden. Möglich, dass ein kleiner Gehalt von Kieselerde im Kali den Schutz gewährte. Das Ammoniak hat einigermaassen seine Flüchtigkeit gegen sich, wodurch es sich leicht bei öfterem Ausgiessen aus derselben Flasche im Gehalte etwas vermindert, dagegen hat es den grossen Vorzug, dass man es leicht ohne Gehalt an Kohlensäure und sonst chemisch rein haben kann, und dass es auch die Kohlensäure minder begierig als die beiden fixen Alkalien anzieht.

Das reine Aetzkali stellt man in der bekannten Weise dar, dass man gereinigtes kohlensaures Kali in seinem zehnfachen Gewichte Wasser löst, in einem gusseisernen Grapen zum Kochen bringt und nun eine aus der Hälfte des kohlensauren Kalis an Gewicht gebrannten Aetzkalkes bereitete dünne Kalkmilch allmälig zusetzt, bis ein Filtrationsversuch keine Kohlensäure mehr bei Zusatz überschüssiger Säure anzeigt. Die Flüssigkeit lässt man absetzen und zieht sie nach dem Erkalten mit einem Glasheber in gläserne Flaschen über. Durch Verdünnen mit Wasser und Absetzenlassen erhält man eine zweite schwächere Lösung. Diese Flüssigkeiten

Digitized by Google

können vollkommen kohlensäurefrei sein. Sie dienen vereinigt und umgeschüttelt zur Darstellung der normalen Aetzkaliflüssigkeit. Nachdem man sie auf 14° R. gebracht hat, ziehe man mit einer Pipette 10 cbcm Normaloxalsäure in ein Becherglas über und lasse aus einer getheilten Pipette das Aetzkali hinzulaufen, bis die Farbe in Blau übergeht. Es ist hierbei wesentlich, dass dieser Uebergang plötzlich stattfindet, und nicht erst durch Violett. Wenn dieses eintritt, so ist Kohlensäure vorhanden und der Versuch ist undeutlich. In diesem Falle muss auch das Eintreten der violetten Farbe als das Ende der Operation angesehen werden. Wenn der Uebergang durch Violett nur 1 bis 2 Tropfen Normalkaliflüssigkeit erfordert, um in Blau überzugehen, so kann man die Flüssigkeit als gut ansehen. Gesetzt nun man habe eine Aetzkaliflüssigkeit, die etwas zu stark sei, und man brauche beispielsweise zu 10 cbcm Normaloxalsäure 7·5 cbcm Kalilösung, so müssen 7·5 cbcm davon zu 10 cbcm verdünnt werden, oder 75 cbcm zu 100 cbcm, oder 750 cbcm zu 1000 cbcm. Zu diesem Zwecke bedient man sich des Mischcylinders, der auf seiner ganzen Länge von 10 zu 10 cbcm graduirt ist. In dem eben beschriebenen Falle würde man mit dem Aetzkali den Mischcylinder bis an 750 cbcm füllen und dann mit kohlensäurefreiem destillirten Wasser bis zu 1000 cbcm verdünnen. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, macht man mit dem Gemenge eine Probe. Man hebt 10 cbcm Normaloxalsäure mit der Pipette aus der Flasche und lässt 10 cbcm Aetzkaliflüssigkeit zufliessen. Es muss dabei der letzte Tropfen die blaue Farbe der bis dahin rothen Mischung hervorbringen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist die Flüssigkeit schon früher blau geworden, in welchem Falle die Aetzkaliflüssigkeit noch zu stark ist. Man setzt alsdann etwas Wasser zu, schüttelt um und wiederholt die Probe. Wenn sie damit stimmt, so macht man den Versuch mit zwei ganz genauen und gleichen 50-cbcm-Pipetten, oder noch besser aus den Büretten selbst, die man zu den Versuchen gebraucht. Es ergibt sich dann vielleicht noch ein Fehler, welcher bei der kleineren Pipette unbemerkbar war und den man durch kleine Zusätze von Wasser oder starkem Aetzkali und nachherige Prüfung korrigirt. Zuletzt kommt man mit Tasten schneller zum Ziele als mit Berechnung.

Der zweite Fall ist der, dass man von der Bereitung zwei verschiedene Aetzkaliflüssigkeiten habe, von denen die eine stärker, die andere schwächer als normal ist. Durch Vermischung bestimmter Mengen beider Flüssigkeiten kann man eine normale Flüssigkeit herstellen.

Man messe zweimal 10 cbcm Normaloxalsäure ab, versetze sie mit Lackmus und titrire sie aus der getheilten Handpipette auf Blau.

Angenommen, man verbrauche von der stärkeren Flüssigkeit a cbcm, welche Zahl kleiner ist als 10, und von der schwächeren b cbcm, welche Zahl grösser ist als 10.

Nehme man nun von der stärkeren Flüssigkeit x Maasse, so sättigen diese so oft 10 cbcm Normalsäure als a in x enthalten ist, also im Ganzen

Digitized by Google

$\frac{10x}{a}$; von der schwächeren Flüssigkeit werden y Maasse genommen, so sättigen diese aus demselben Grunde $\frac{10y}{b}$ cbcm der Normalsäure. Beide sättigen also zusammen $\frac{10x}{a} + \frac{10y}{b}$ und die Maasse der gesättigten Normalsäure sollen gleich sein der Summe beider Flüssigkeiten, also

$$\frac{10x}{a} + \frac{10y}{b} = x + y,$$

woraus
$$10.bx + 10.ay = abx + aby$$
$$bx\,(10 - a) = ay\,(b - 10)$$

woraus zuletzt
$$\frac{x}{y} = \frac{a\,(b - 10)}{b\,(10 - a)}.$$

Wir erhalten also hier das Verhältniss, welches zwischen beiden Flüssigkeiten stattfinden muss, und das genügt.

Ein concreter Fall war folgender:

10 cbcm Normaloxalsäure waren = 6·2 cbcm der stärkeren Flüssigkeit,

also
$$a = 6{\cdot}2;$$

und ebenso war
$$b = 14{\cdot}3.$$

Es sind also zu nehmen von der stärkeren Flüssigkeit

$$6\,(14{\cdot}3 - 10) = 26{\cdot}66 \text{ Maasse}$$

und von der schwächeren

$$14{\cdot}3\,(10 - 6{\cdot}2) = 54{\cdot}34 \text{ Maasse.}$$

Als 266·6 cbcm der stärkeren und 543·4 cbcm der schwächeren gemischt wurden, zeigte sich die Normalstärke richtig, und wenn hier noch eine kleine Differenz stattfindet, so gleicht man sie tastend aus, indem man kleine Mengen Wasser oder der stärkeren Flüssigkeit zusetzt.

Auch hier kann man, ohne die Flüssigkeiten richtig zu stellen, den Factor berechnen, mittelst dessen sie in normale Flüssigkeiten verwandelt werden. Für die stärkere Flüssigkeit war

$$6{\cdot}2\,x = 10, \text{ also } x = \frac{10}{6{\cdot}2} = 1{\cdot}62,$$

und für die schwächere $14{\cdot}3\,x = 10$,

also für diese
$$x = \frac{10}{14{\cdot}3} = 0{\cdot}7.$$

Sobald die Flüssigkeit richtig gestellt ist, kommt es darauf an, sie ohne Veränderung zu bewahren. Das ätzende Kali zieht in allen noch so gut verschlossenen Gefässen Kohlensäure an, indem der Wechsel des Barometerstandes und der Wärme ein beständiges Ein- und Austreten der Luft veranlasst. Da man nun durch den besten Verschluss diesen

Digitized by Google

Luftwechsel nicht verhindern kann, so erschien es besser, denselben ganz frei zu geben und nur der Luft auf dem einzig zugänglichen Wege alle Kohlensäure zu entziehen. Man bringt deshalb in den Kork eine sogenannte Chlorkalciumröhre an, die mit einem ausgetrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk angefüllt ist (Fig. 77) und oben durch eine Glasröhre in die freie Luft offen ist. Dieses von Graham empfohlene Gemenge absorbirt die Kohlensäure mit grosser Begierde. Man stösst krystallisirtes Glaubersalz und gebrannten Kalk, etwa gleiche Volumina, in einem Mörser zusammen und lässt sie vollständig aufquellen, dann trocknet man das Gemenge auf freiem Feuer aus. Man füllt die kleinen Stücke ohne Pulver in die Glasröhre auf einen eingeschobenen Baumwollenpausch, damit nichts durchfalle. Man prüft die Röhre, ob sie nach beiden Seiten Luft durchlässt. In gleicher Art bewahrt man im Keller seinen Vorrath von ätzenden Alkalien und Erden auf. Es findet sich niemals eine Zunahme der Kohlensäure in diesen Flaschen, so lange die Röhre noch wirksame Substanz enthält, was über ein Jahr dauert. Die ätzende normale Alkaliflüssigkeit greift in längerer Zeit die Substanz der Büretten an, welche oft rissig, fast immer aber blind werden. Eine solche Bürette ist zwar noch zu gebrauchen, da die Trübung nur bei leerem und trocknem Glase erscheint, nach dem Füllen aber verschwindet. Hier würde sich nun wieder das Ammoniak empfehlen, welches das Glas nicht angreift, dagegen wegen seiner Flüchtigkeit verworfen wurde. Diese ist besonders beim Eingiessen in die Bürette wirksam, weil hier eine reichliche Berührung der fein vertheilten Flüssigkeit mit Luft unvermeidlich ist. Es gibt nun zwei Mittel, diesem Uebelstande entgegen zu treten: 1) eine etwas grössere Verdünnung, 2) eine Vorrichtung, welche das Oeffnen der Flasche und das Eingiessen vermeidet.

Fig. 77.

Aufbewahrung von Normal-Alkali.

Die Verdünnung ist ganz passend nach dem Vorschlag von Emil Fleischer halb normal. Das käufliche Aetzammoniak von 0·96 specifischem Gewicht enthält 10 Proc. Ammoniak. Das Liter soll nun $^1/_2$ At. Ammo-

Digitized by Google

niak = 8·5 g enthalten. Diese sind in $\frac{100 \times 8{\cdot}5}{10}$ oder 85 g desselben enthalten und diese nehmen ein Volum von $\frac{85}{0{\cdot}96}$ oder 86 bis 87 cbcm ein. Man verdünne also 87 cbcm Ammoniak zu 1 Liter in dem Mischcylinder, steche 10 cbcm Normaloxalsäure mit der Pipette heraus, versetze mit etwas Lackmus und lasse das Ammoniak aus einer 25 cbcm fassenden Messpipette hinzulaufen, bis die Farbe in Blau übergeht. Die durch diese erste Probe sich ergebenden Unrichtigkeiten werden in der oben beschriebenen Weise ausgeglichen, bis von dem Ammoniak doppelt so viel Cubikcentimeter verbraucht werden, als von der Normaloxalsäure. Nothwendig muss man bei der Berechnung die Cubikcentimeter des halb so starken Ammoniaks, von welchem das doppelte Volum gebraucht wird, halbiren. Um die Verdunstung und das Eingiessen zu vermeiden, kann man die schon oben (S. 19) beschriebene Vorrichtung gebrauchen. Da diese aber nicht beweglich ist, so kann man auch die in Fig. 78 abgebildete sehr bequeme Anordnung vorrichten. Die Flasche steht auf demselben Brettchen, welches die eiserne Stange trägt, woran die Bürette befestigt ist. Dies ist in der Zeichnung nicht ausgedrückt. Die hohle Kautschukkugel hat seitlich ein Loch, welches beim Quetschen mit dem Daumen verschlossen wird. Flasche und Bürette sind mit Glaubersalzkalk- oder Natronkalkröhre versehen. Indem man die Luft in die Flasche drückt und gleichzeitig mit der anderen Hand den Quetschhahn *a* öffnet, steigt die Flüssigkeit in die Bürette bis über den Nullpunkt. Durch den Quetschhahn *b* lässt man bis an 0 ablaufen. *a* bleibt jetzt geschlossen und an *b* wird die Analyse vorgenommen. Diese Einrichtung ist sehr bequem, und das Ammoniak hält sich sehr lange in gleicher Stärke und kohlensäurefrei. An der Stativstange lässt sich das Ganze wegtragen.

Fig. 78.

Ab- und Zuflussbürette mit Kalilösung.

Digitized by Google

Als alkalimetrische Substanzen sind ausser den kohlensauren und reinen Alkalien noch Borax und Wasserglas versucht worden, jedoch bietet keiner dieser Körper einen besonderen Vorzug. Die freie Borsäure reagirt ungefähr wie Kohlensäure auf Lackmus; da man sie aber nicht durch Kochen entfernen kann, so verzichtet man für immer auf den Uebergang aus Roth in Blau und muss sich mit Violett begnügen. Auch ist der Borax so schwerlöslich, dass man weder normale, selbst nicht einmal viertel normale Lösungen darstellen kann, ohne dass sie Krystalle absetzen. Das Wasserglas gelatinirt in den Ausflussspitzen der Büretten und verstopft sie. Zudem nehmen beide Lösungen fast eben so leicht Kohlensäure auf, als Kali und Natron, was der eigentliche Grund zu ihrer Einführung wäre, wenn sie es nicht thäten. Statt des Ammoniaks, welches noch immer die Flüchtigkeit gegen sich hat, wende ich meistens ein verdünntes Barytwasser in demselben Apparate (Fig. 78) an. Die Stärke ist $^1/_3$ oder $^1/_4$ Normal, in jedem Fall mit dem wirklichen Factor, der gegen reine gewogene Oxalsäure festgestellt und an der Flasche angeschrieben ist. Ein Zutritt von Kohlensäure findet nicht statt oder gibt sich durch einen Niederschlag zu erkennen. Es ist deswegen der Farbenübergang sehr scharf und bestimmt. Auch ist das Arbeiten mit heissen Flüssigkeiten nicht ausgeschlossen, wie bei Ammoniak.

Nach der richtig gestellten normalen Kalilösung kann nun eine andere Säure ebenfalls als normal hergestellt werden. Es gibt viele Arbeiten, bei denen man die Oxalsäure nicht anwenden kann, weil sie mit den alkalischen Erden, Kalk, Baryt, Strontian, unlösliche Verbindungen erzeugt. Dies allein würde jedoch der Anwendbarkeit nicht schaden; dagegen verhindert die Bildung eines unlöslichen Körpers auf der Oberfläche unlöslicher Stoffe den ferneren Angriff der Säure und die vollständige Aufschliessung. Aus diesem Grunde muss man eine andere Säure wählen. Da eignet sich nun keine besser als die **Salzsäure**, weil sie gar keine unlösliche neutrale Salze hat. Man stellt sich eine der Oxalsäure gleich starke Salzsäure mit Hülfe des richtig gestellten Normalätzkalis nach den oben gegebenen Anweisungen dar. In den früheren Ausgaben dieses Werkes war Normalsalpetersäure empfohlen. Ich gebe jedoch der Salzsäure jetzt den Vorzug wegen ihrer Haltbarkeit, weil sie vom Lichte nicht verändert wird und keine störende Stoffe, wie die unteren Oxyde des Stickstoffs, enthält; ebenso ist die Gegenwart von leicht oxydirbaren organischen Stoffen oder Eisenoxydul, nicht nothwendig ausgeschlossen. Für den einzigen Fall, dass zugleich eine Chlorbestimmung in derselben Flüssigkeit vorgenommen werden soll, würde eine normale oder $^1/_{10}$ normale Salpetersäure aus farbloser und ausgekochter Salpetersäure herzustellen sein. Hat man Substanz genug, um die Chlorbestimmung in einer frischen Menge vorzunehmen, so ist auch hier die Salpetersäure entbehrlich.

Digitized by Google

Die alkalimetrische Operation nach der zweiten Methode.

Während nach Gay-Lussac jede alkalimetrische Bestimmung mit der Normalsäure beendigt wird, findet hier der Uebergang der rothen Farbe des Lackmuspigments in Blau durch Zusatz von Normalkali statt.

Die Substanz wird gewogen, in Wasser gebracht und Lackmustinctur zugesetzt; alsdann lässt man aus der Bürette Normalsäure zufliessen, bis nach Entwickelung aller Kohlensäure die Farbe der Lackmustinctur durch einen kleinen Ueberschuss der Säure entschieden ins Zwiebelrothe übergegangen ist. Man vertreibt nun die absorbirte Kohlensäure durch Kochen, und lässt dann aus einer anderen Bürette Normalkali oder $^1/_2$ Normalammoniak nach Abkühlung zufliessen, bis die Farbe aus Roth in Blau übergeht. Sollte hier nicht alle Kohlensäure vertrieben gewesen sein, so tritt dazwischen die violette Farbe ein. Es muss alsdann diese als das Ende der Operation angesehen werden, was freilich nicht so deutlich ist als die blaue Farbe. Die letzten Spuren von Kohlensäure können nur durch ein lebhaftes Kochen ganz vertrieben werden.

Vergleicht man diese Methode mit der ersten, nach Gay-Lussac, so findet man, dass sich diese erste am meisten zur Bestimmung alkalischer Stoffe, dagegen die zweite zur Bestimmung saurer Substanzen eignet. Nach Gay-Lussac werden alkalische Stoffe in einer Operation bestimmt und saure in zwei Operationen; nach der zweiten Methode werden saure Substanzen in einer, alkalische in zwei Operationen bestimmt. Alkalische Erden werden am besten nach der zweiten Methode behandelt, da sie jedenfalls nur in zwei Operationen bestimmt werden können, weil sie sich nur bei einem gewissen Ueberschusse der lösenden Säure vollständig auflösen. Sodafabrikanten, Seifensieder und Pottaschensieder werden am bequemsten nach Gay-Lussac arbeiten, Fabrikanten von Säuren jedoch bequemer nach der zweiten Methode.

Bei denjenigen Operationen, welche mit Roth endigen, also den alkalimetrischen, lässt sich Kochenille anwenden, bei den acidimetrischen besser Lackmus. Es ist bei Kochenille leichter das Verschwinden der letzten Spuren von Violett zu bemerken, als das Eintreten der ersten Spuren; bei Lackmus ist aber der Uebergang aus Roth in Blau schlagender. Die Anwendung der Kochenille findet auch, wie schon erwähnt, sehr gut bei dem künstlichen Lichte der Petroleumlampe statt. Das Lampenlicht enthält viel rothe Strahlen und es wird das Roth dadurch erhöht, während Gelb verblasst und fast weiss erscheint. Der Farbenwechsel ist dadurch um so schärfer. Dies ist für chemische Fabriken von Werth, wo die langen Winterabende nicht unbenutzt bleiben können.

Digitized by Google

Bei Kochenille ist die Empfindlichkeit für Thonerde und Eisengehalt störend, so dass sie Sodafabrikanten nicht empfohlen werden kann.

Die beiden Normalsäuren nach der ersten und zweiten Methode dürfen nicht promiscue gebraucht werden. Die Methode Gay-Lussac endigt immer mit Roth, und die Säure ist in Betracht der zwiebelrothen Farbe etwas stärker, nämlich 65 g Oxalsäure gegen 63 g der zweiten Methode. Man bezeichnet die Flaschen in diesem Sinne, um nicht einen Fehler zu begehen.

Natron.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalsäure ist gleich
1. Natrium . . .	Na	23	2·3 g	0·023 g
2. Natron, wasserleer	NaO	31	3·1	0·031
3. Natronhydrat .	NaO + HO	40	4·0	0·040
4. Trocknes kohlens. Natron . .	NaO + CO_2	53	5·3	0·053
5. Krystallisirtes kohlens. Natron	NaO + CO_2 + 10 aq.	143	14·3	0·143
6. Doppelt kohlensaures Natron .	NaO + 2 CO_2 + HO	84	8·4	0·084

Vergleiche Sodaanalyse im angewandten Theil.

Digitized by Google

K a l i.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalsäure ist gleich
7. Kalium . . .	K	39·11	3·911 g	0·03911 g
8. Kali	KO	47·11	4·711	0·04711
9. Kalihydrat . .	KO + HO	56·11	5·611	0·05611
10. Kohlens. Kali .	KO + CO_2	69·11	6·911	0·06911
11. Doppelt kohlens. Kali . .	KO + 2CO_2 + HO	100·11	10·011	0·10011

Bei der Prüfung der Bestimmung des Kalis handelt es sich darum, ob man mit einer auf kohlensaures Natron titrirten Säure richtige Resultate in Kali erhält.

Es wurde ein reines, aus doppelt kohlensaurem Kali durch Glühen bereitetes einfach kohlensaures Kali angewendet, und dasselbe jedes Mal frisch geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

2·92 g kohlensaures Kali erhielten von einer Schwefelsäure 44·5 cbcm. Diese mit ihrem Factor 0·953 multiplicirt geben 42·41 cbcm normal, und diese nach der Tabelle auf kohlensaures Kali berechnet, geben **2·930** g statt 2·92 g, welche genommen wurden.

4·744 g kohlensaures Kali erhielten 72 cbcm Säure. Diese mit 0·953 multiplicirt geben 68·616 cbcm normal, und diese nach der Tabelle berechnet geben **4·742** g statt 4·744, welche genommen wurden.

Es ist hier der complicirte Fall genommen worden, dass eine nicht normale Säure angewendet wurde. Wäre die Säure normal gewesen, so hätten wir direct an der Bürette 42·4 und 68·6 cbcm abgelesen und sehr nahe dieselben Resultate erhalten.

1. **2·2035** g chemisch reines kohlensaures Kali aus Weinstein durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Eindampfen in einer silbernen Schale dargestellt. Die Menge war willkürlich und wurde nach dem Glühen im Platintiegel bestimmt. Das Abwägen bestimmter Mengen hat bei diesem Körper wegen seiner grossen wasseranziehenden Kraft weniger Sicherheit. Es wurden 35 cbcm Normalsalzsäure zugelassen und nach-

Digitized by Google

her durch 3·1 cbcm Normalkalilösung die blaue Farbe wieder hergestellt. Es waren also 35 — 3·1 = 31·9 cbcm Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich nach der Tabelle:

30 cbcm = 2·0733
1 „ = 0·06911
0·9 „ = 0·062199

Summa . . 2·204609 g statt 2·2035 g.

2. 3·129 g chemisch reines kohlensaures Kali wurden gelöst, mit Lackmus versetzt und aus zwei neben einander stehenden Büretten, die eine mit Normalsäure, die andere mit Normalkali gefüllt, abtitrirt. Da beide Büretten immer die ausgelaufene Quantität Flüssigkeit zeigen, so kann man jede verdorbene Analyse sogleich wieder in Ordnung bringen, wenn man von Neuem mit Säure übersättigt und dann mit Alkali nachfolgt, so dass der letzte Tropfen violett macht. Es wurden deshalb die Ablesungen immer gleich nach der Sättigung gemacht. Das erste Mal wurden 50 cbcm Säure gegeben und dagegen 4·9 cbcm Kali gebraucht. Nun wurde die Säure in beliebigem Gusse hinzugelassen und nach der Sättigung abgelesen. Jede Ablesung ist eine Analyse. Es zeigten sich die folgenden Zahlen:

Stand der Säurebürette.	Stand der Alkalibürette.	Verbrauchte cbcm Säure.
50	4·9	45·1
52·4	7·3	45·1
53·3	8·2	45·1
53·9	8·8	45·1
55·6	10·45	45·15
56·2	11·1	45·1

Die überwiegende Zahl der Ablesungen gab 45·1 cbcm Säure und diese berechnen sich nach der Tafel:

40 cbcm = 2·7644
5 „ = 0·34555
0·1 „ = 0·006911

Summa . . 3·116861 g statt 3·129 g.

Alle diese Proben waren Kontrolproben, indem die Menge der Substanz bekannt war. Das kohlensaure Kali war aufs schärfste auf Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure geprüft und frei gefunden worden. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass sich die Methode in der vorliegenden Form weit über die Anforderungen des technischen Bedürfnisses hinaus-

Digitized by Google

bewegt und vollkommen den analytischen Methoden anschliesst, ja bei diesen Körpern, den Alkalien, welche zufällig keine guten analytischen Methoden darbieten, dieselben bei Weitem übertrifft. Wie wollte man kohlensaures Natron analytisch bestimmen, wenn es noch mit Chlornatrium gemischt wäre? Es erreicht demnach in diesem Falle die analytische Methode nicht das Titrirverfahren an Genauigkeit, geschweige an Ersparung von Zeit und Mühe.

Ein ganz wesentlicher Vorzug des Titrirverfahrens besteht darin, dass man von dem unsicheren Gewichte grosser Gefässe, der Platintiegel, der Entwicklungsapparate, der Filteraschen, ganz befreit ist.

Aetzendes Natron und Kali mit kohlensauren Alkalien.

Dieselben Konstanten wie bei Kali und Natron.

Die reinen ätzenden Alkalien werden mit rother Lackmustinctur oder Kochenillenauszug versetzt und mit titrirter Säure roth gemacht. Die Mengen berechnen sich nach den in den Rubriken der beiden vorhergehenden Kapitel befindlichen Zahlen. Wenn die Lösungen nicht vollkommen ätzend waren, sondern auch etwas Kohlensäure enthielten, so stellt sich bei Lackmus die violette Farbe vor dem Ende ein, selbst wenn man ein Aufbrausen nicht bemerkt. In diesem Falle, oder wenn reine und kohlensaure Alkalien gemischt vorkommen, wie bei vielen Sorten Pottasche und Soda, muss man eine besondere Bestimmung für beide vornehmen.

Man löst die gewogene Substanz, etwa 3 bis 5 g, in einer 300-cbcm-Flasche in viel Wasser auf, setzt einen kleinen Ueberschuss, je nach der entstehenden Trübung, von Chlorbaryum hinzu und füllt bis an die Marke an. Durch dieses Salz geht das kohlensaure Alkali in einen äquivalenten Niederschlag von kohlensaurem Baryt über, und das ätzende Alkali bleibt als ein Aequivalent von gelöstem Barythydrat möglicher Weise auch als Alkalihydrat übrig. Man kann beide Körper durch ein Filtrum trennen, heiss auswaschen und dann jeden einzeln alkalimetrisch bestimmen. Bei der Fällung ist zu beachten, dass die Menge des zugesetzten Chlorbaryums mindestens dem kohlensauren Alkali äquivalent oder überschüssig sein müsse, indem es gleichgültig ist, ob das ätzende Alkali als solches, oder als Barythydrat in die Lösung übergehe. Man kann demnach zwei Wege in Anwendung bringen:

Digitized by Google

1. Man bestimmt die Alkalität im Ganzen und dann das ätzende Alkali nach dem eben beschriebenen Verfahren im Filtrat besonders; man erhält das kohlensaure Alkali durch Abzug.
2. Man trennt beide Formen durch Chlorbaryum und bestimmt das kohlensaure Alkali aus dem Niederschlag, der kohlensauren Baryt enthält, und das ätzende aus der klaren Flüssigkeit.

Es ist die Befürchtung geäussert worden, dass durch die Filtration Barythydrat im Filtrum festgehalten werde. Dies ist nicht der Fall. Ich habe mich überzeugt, dass klares Barytwasser vor und nach dem Filtriren eine ganz gleiche Stärke gezeigt hat. Man kann nicht wohl eine grosse Portion Barytwasser filtriren und auswaschen, dagegen kann man von einer gegebenen Menge Barytwasser einen aliquoten Theil genau abfiltriren ohne etwas zu verlieren. Das folgende Beispiel zeigt das korrecte Verfahren statt allgemeiner Beschreibung.

3 cbcm käuflicher Aetzkaliflüssigkeit wurden in eine tarirte 300-cbcm-Flasche gelassen. Sie wogen 3·953 g, welches ein specifisches Gewicht von $\frac{3{\cdot}953}{3} = 1{\cdot}317$ g gibt. In der Flasche wurden sie mit etwas Wasser verdünnt, dann Chlorbaryum zugesetzt, wodurch ein Niederschlag entstand; es wurde angefüllt bis an die Marke. Nun wurden 100 cbcm abfiltrirt und mit Normalsalzsäure gemessen und = 7·2 cbcm gefunden. Dies 3mal gibt 21·6 cbcm Normalsalzsäure.

3 cbcm derselben Kalilauge wurden mit Normalsalzsäure gemessen und = 23·4 cbcm gefunden. Zieht man davon die 21·6 cbcm ab, so bleiben 1·8 cbcm Normalsalzsäure für das kohlensaure Kali; nach den Tabellen (Nro. 10) = 0·124392 g kohlensaures Kali. Die 21·6 cbcm berechnen sich nach den Tabellen (Nr. 9) zu 1·191976 g Kalihydrat, und berechnet man beides auf die 3·953 g, so ergibt sich

Kalihydrat	30·153 Proc.
Kohlensaures Kali	3·149 „
Wasser und andere Salze . .	66·698 „
	100·000 Proc.

Der ausgewaschene kohlensaure Baryt wurde auf Kohlensäure in einem Verlustapparate geprüft und die Kohlensäure gewogen = 0·039 g.

Obige 1·8 cbcm entsprechen aber nach dem System einem Gehalt von 1·8 × 0·022 = 0·0396 g CO_2; also die titrimetrische Bestimmung richtig.

Digitized by Google

Gebundenes Kali und Natron in neutralen und sauren Salzen.

Dieselben Konstanten wie bei Kali und Natron.

Jedes Alkalisalz, welches eine flüchtige Säure enthält (also Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure etc., aber nicht Phosphorsäure, Borsäure, Chromsäure etc.), lässt sich durch Abdampfen mit Schwefelsäure bis zur Trockne in ein schwefelsaures Salz verwandeln, neutral oder sauer. Zersetzt man dasselbe durch Barythydrat, und fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und Erhitzen, so enthält das Filtrat das Alkali als kohlensaures, welches mit Normalsalzsäure gemessen werden kann.

Oder: man versetzt das schwefelsaure Salz mit gefälltem und ausgewaschenem kohlensaurem Baryt, leitet Kohlensäure hinein und digerirt längere Zeit in einer gut verschlossenen Flasche. Die Kohlensäure löst allmälig kohlensauren Baryt, der sich dann mit dem schwefelsauren Kali in schwefelsauren Baryt und kohlensaures Kali umsetzt, bis alles diesen Vorgang durchgemacht hat. Das Filtrat enthält das Alkali als kohlensaures, welches in bekannter Weise gemessen wird.

Die nicht flüchtigen Säuren, wie ausser den oben genannten Arsensäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Weinsäure etc., lassen sich durch essigsaures Bleioxyd fällen, und nach der Filtration durch Behandeln mit Schwefelsäure der Ueberschuss von Blei und die Essigsäure entfernen.

Ob Kali oder Natron vorhanden sei, kann auf diesem Wege nicht entschieden werden, und muss aus anderen Thatsachen, Reactionen, Krystallform etc., hervorgehen. Sind beide Alkalien vorhanden, so kann die Methode überhaupt nicht zum Ziele führen.

Alkalien und Erden in organischsauren Salzen.

Durch Erhitzen im Platintiegel werden die organischsauren Salze der Alkalien und Erden in kohlensaure verwandelt, wobei meistens Kohle ausgeschieden wird. Durch Ausziehen mit heissem Wasser auf dem Filtrum gehen die Alkalien in klaren farblosen Filtraten durch und können mit Normalsalzsäure gemessen werden; die Erden durch Behandeln mit einem Ueberschuss von gemessener Normalsäure, Filtration und Rückwärtsmessen mit Baryt oder Normalkali.

Digitized by Google

2 g essigsaures Natron (mit 6 At. Wasser = 136) erforderten 14·6 cbcm Normalsalzsäure. 14·6 × 0·031 gibt 0·4526 g Natron; berechnet 0·456 g.

Ammoniak.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalsäure ist gleich
12. Ammoniak . .	NH_3	17	1·7 g	0·017 g
13. Salmiak	$NH_3 + ClH$	53·46	5·346	0·05346

Das reine, in Wasser gelöste Ammoniak sowie das kohlensaure titriren sich mit der grössten Leichtigkeit nach der ersten Methode (Gay-Lussac) durch normale oder richtig reducirte Säure bis zum Verschwinden der Einfallstelle. Selbst bei Gegenwart von doppelt kohlensaurem Ammoniak bleibt die Farbe des Lackmus viel länger blau, als bei doppelt kohlensaurem Kali oder Natron. Bedient man sich der normalen Oxalsäure nach der zweiten Methode, mit 63 g Oxalsäure im Liter, so geht man nur bis zur violetten Farbe und nicht bis zum vollständigen Blau, weil man die freie Kohlensäure durch Kochen nicht austreiben kann.

Um jedoch nicht das zu prüfende Ammoniak zu wägen, was zeitraubend ist, so bestimmt man das specifische Gewicht in beliebiger Weise und zieht mit der Pipette eine Anzahl Cubikcentimeter heraus, welche mit dem specifischen Gewichte multiplicirt das absolute Gewicht des Ammoniaks in Grammen geben. Gesetzt man habe das specifische Gewicht = 0·96 gefunden, so wiegen 10 cbcm genau zehnmal 0·96 oder 9·6 g. Wenn nun auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes ungefähr eben so viele Arbeit macht, als eine einmalige Abwägung von Ammoniak, so kann man diese Bestimmung zu Wiederholungen der Analyse benutzen, indem man nun mit der Pipette immer ganz gleiche genau gewogene Mengen Flüssigkeit mit einem Griffe herausnehmen kann. Man kann sich deshalb dieser Methode sehr bequem zur Bestimmung des specifischen und absoluten Gewichtes einer Flüssigkeit bedienen.

Man nehme dazu die Pipette Fig. 79, welche bis an den Strich gefüllt genau 10 cbcm destillirtes Wasser von 14° R. ausfliessen lässt, und zwar, wie immer, mit Abstrich. Man bringe auf einer empfindlichen Wage

Digitized by Google

ein leichtes Gläschen, welches 15 bis 20 cbcm fassen kann, ins Gleichgewicht, fülle die Pipette bis an den Strich mit der zu prüfenden Flüssigkeit und lasse den Inhalt in das Gläschen laufen, indem man zuletzt an den nassen Hals des Gläschens anstreicht. Nun wäge man die eingegossene Menge der Flüssigkeit aus. Man erhält so direct das absolute Gewicht der Flüssigkeit in Grammen ausgedrückt, und wenn man den Punkt um eine Stelle zur Linken setzt, das specifische Gewicht gegen destillirtes Wasser bei 14° R. Denn da das Volum des Wassers genau 10 cbcm ist, so ist das absolute Gewicht eines gleich grossen Volums einer anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht derselben gegen Wasser als 10 angenommen und durch Versetzung des Punktes um eine Stelle zur Linken gegen Wasser als 1 angenommen.

Fig. 79.

10-cbcm-Pipette.

Eine Aetzammoniakflüssigkeit von 14° R. wurde auf einer Wage (Pharmaceutische Technik, 2. Aufl., S. 349, Fig. 297, 3. Aufl., S. 377, Fig. 298) gewogen und das specifische Gewicht zu 0·9618 gefunden.

Die Zehn-Cubikcentimeter-Pipette wurde von Neuem geprüft und genau zu 10 g destillirtem Wasser von 14° R. richtig gefunden. Es wurde diese Pipette mit dem Aetzammoniak gefüllt und in das vorher genau tarirte Gläschen auslaufen gelassen und das Gewicht mit Grammen ausgewogen; es fanden sich das erste Mal 9·6175 g und bei einer Wiederholung das zweite Mal 9·618 g. Nach der letzten Angabe war das specifische Gewicht 0·9618, welches vollkommen mit dem auf anderem Wege gefundenen specifischen Gewichte stimmt, und zwar vollkommener, als ich es erwarten konnte. Man hat also in dieser Pipette immer 9·618 g derselben Flüssigkeit gefasst.

Fasst man eine Fünf-Cubikcentimeter-Pipette voll Ammoniak, so hat man fünfmal 0·9618 = 4·800 g Ammoniak. Eine solche Menge forderte 26·9 cbcm Normaloxalsäure zur Hervorbringung der violetten Farbe. 26·9 cbcm Säure entsprechen nach der oben gesetzten Tabelle 0·4573 g wasserleerem Ammoniak, enthalten in 4·809 g flüssigem Ammoniak = 9·509 Proc.

10 cbcm = 9·618 g Ammoniak forderten 54·2 cbcm Probesäure = 0·9214 g Ammoniak in 9·618 g enthalten = 9·552 Proc.

20 cbcm Normalsäure wurden in ein Gläschen gebracht und aus einer in 10tel cbcm getheilten Pipette das Ammoniak bis zum Farbenwechsel hinzugetröpfelt. Es waren 3·7 cbcm Ammoniak verbraucht worden. Diese wiegen 3·7mal 0·9618 oder 3·558 g. 20 cbcm Normalsäure entsprechen

Digitized by Google

nach den Tabellen 0·34 g Ammoniak, folglich sind in 3·558 g flüssigem Ammoniak 0·34 g wasserfreies enthalten. Dies berechnet sich zu 9·555 Proc.

Wir haben also in drei mit ganz verschiedenen Instrumenten und Methoden gemachten Versuchen die Zahlen 9·509, 9·552 und 9·555 Proc. gefunden. Diese stimmen in den Zehntelprocenten vollständig und variiren erst in den Hundertstelprocenten.

Man sieht die Anwendbarkeit und Schärfe der Methode zur Genüge.

Dagegen ist es umgekehrt schwierig; mit Natron eine mit Säure übersättigte Lösung eines Ammoniaksalzes blau zu titriren. Dies liegt an der Eigenschaft der Ammoniaksalze, selbst im neutralen Zustande die Lackmustinctur violett zu machen.

Es wurden zu zwei gleichen Mengen destillirten Wassers mit einer Pipette gleiche Mengen Lackmustinctur gegeben. Beide Flüssigkeiten wurden tief violett. Zu der einen wurde eine kleine Menge sublimirten Salmiaks gesetzt, und beide wurden zum Kochen erhizt. Die reine Flüssigkeit kochte sich ein wenig blauer, indem die Kohlensäure des destillirten Wassers entwich; die mit Salmiak versetzte Flüssigkeit kochte sich hellroth, indem das freie Alkali des Lackmus sich mit der Säure des Salmiaks verband und das Ammoniak entwich.

Bei sehr starkem ätzenden Ammoniak und bei dem Dzondi'schen Spiritus hat man Ursache, einen Verlust von Ammoniak in offenen Gefässen zu befürchten.

Man kann sich dagegen sicherstellen, dass man einmal in gewöhnlicher Weise die 10 cbcm Ammoniak mit der Säure abstumpft. Zu dem genaueren Versuche lässt man aus der Bürette die oben gebrauchte Menge Säure weniger 1 cbcm in das Probeglas fliessen, gibt nun die 10 cbcm Ammoniak in die Säure unmittelbar hinein, wodurch der grösste Theil des Ammoniaks sogleich gebunden wird, und vollendet dann die Operation aus der Säurebürette bis zum Verschwinden der Einfallstelle. In dieser Weise ist jeder Verlust von Ammoniak vollkommen vermieden.

Die verschiedenen Arten des kohlensauren Ammoniaks werden auf ihren Ammoniakgehalt ohne Weiteres nach der ersten Methode ausgemessen, dagegen lassen sich dieselben nicht durch Uebersättigen mit Säuren und Rückwärtsgehen mit Alkali aus dem angeführten Grunde bestimmen.

Es mag hier die Untersuchung eines kohlensauren Ammoniaksalzes nach den beiden Methoden einen Platz finden, welches sich in einer Steinkohlengasfabrik häufig in grossen Massen ausschied. Es ist schwach gelblich gefärbt, von starkem Geruche nach Steinkohlentheer, vollkommen flüchtig, entwickelt mit Säuren Kohlensäure und mit Kalk Ammoniak. Es riecht gar nicht nach Ammoniak und verflüchtigt sich selbst nicht auf einem ziemlich warmen Stubenofen.

3·02 g des lufttrocknen Salzes erhielten 40 cbcm Normaloxalsäure und bis zur violetten Farbe 2·2 cbcm Normalkali. Es waren also 37·8 cbcm Normaloxalsaure gesättigt. Diese Zahl mit 0·017 multiplicirt (nach

Digitized by Google

Nr. 12 der Tabellen) gibt 0·6426 g Ammoniak oder 21·27 Proc. Ammoniak.

Von demselben noch vorhandenen Salze wurden später (nach 8 Jahren) 3·653 g durch 46 cbcm einer Salpetersäure eben übersättigt, welche mit geglühtem kohlensaurem Natron geprüft, den Factor 0·992 erhalten hatte. Obige 46 cbcm Säure sind also reducirt gleich 45·632 cbcm Normal, und diese mit 0·017 multiplicirt geben 0·775744 g Ammoniak in 3·653 g Salz oder 21·23 Proc. Ammoniak, sehr nahe mit der ersten Bestimmung übereinkommend.

3·088 g desselben Salzes mit reinem Ammoniak versetzt und dann mit Chlorbaryum im Ueberschuss gefällt und gekocht, gaben einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und nach der unter „Baryt" (S. 119) näher zu beschreibenden Methode mit Normalsalzsäure und Normalkalilösung bestimmt wurde. Der Niederschlag hatte 88·9 cbcm Normalsalzsäure und 12·2 cbcm Normalkali erhalten, als die Lackmustinctur die Abstumpfung der freien Säure anzeigte. Es waren also 76·7 cbcm Normalsalzsäure gesättigt worden. Diese mit 0·022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichtes der CO_2) multiplicirt, geben 1·6874 g CO_2 Diese auf 3·088 berechnet geben 54·64 Proc. CO_2.

Unter den von Heinrich Rose[1]) untersuchten Arten des kohlensauren Ammoniaks findet sich das doppelt kohlensaure Ammoniak von der Zusammensetzung:

		das vorliegende Salz
1 At. Ammoniak . . .	21·6	21·27
2 „ Kohlensäure. . .	55·72	54·64
2 „ Wasser.	22·68	23·09

Es ist demnach das in den Gasreinigungsapparaten sich absetzende feste Salz reines doppelt kohlensaures Ammoniak mit 2 At. Wasser. Im vorliegenden Falle kommt der kleine Gehalt an brenzlichem Oel unter die Kolumne Wasser, und es erscheinen demnach die beiden anderen Bestandtheile in gleichförmig verminderter Menge. Es erklärt sich durch diese Zusammensetzung die Geruchlosigkeit des Salzes.

Boussingault[2]) hat in einer Reihe von Versuchen den Ammoniakgehalt von Regen-, Schnee-, Fluss-, Quell- und Brunnenwasser durch Maassanalysen bestimmt. Seine Methode gründet sich darauf, dass bei der Destillation von Wasser, welches nur wenig Ammoniak enthält, dies in den ersten Portionen des Destillats vollständig enthalten sei. Er destillirt von 1 Liter Wasser, welchem zur Zersetzung der Ammoniaksalze und Bindung der Kohlensäure etwas Aetzkali oder Kalkmilch zu-

---

[1]) Liebig's Annal. der Pharmacie, Bd. 30, S. 82.

[2]) *Annal. de Chim. et Phys.* [3] XXXIX, 257; Liebig's Annal. der Chem. u. Pharm. 88, 391; Dingler's polytechn. Journal 133, 453.

Digitized by Google

gesetzt ist, 400 cbcm ab, bei guter Abkühlung und der Vorsicht, dass nichts mechanisch überspritze. Die Menge des Ammoniaks bestimmt er mit einer titrirten Schwefelsäure, welche $^1/_{10}$ Atom der grossen Berzelius'schen Atomgewichte, also 61·250 g Schwefelsäurehydrat im Liter enthält. Da unsere Normalsäure nur 49 g Schwefelsäurehydrat enthalten würde, so ist sie noch schwächer, also genauer, und kann unbedenklich statt dieser Säure genommen werden. Bei sehr geringem Ammoniakgehalt nimmt er die Säure noch schwächer, was uns auch bei unserer Säure freisteht.

Ferner bedient er sich eines verdünnten Aetzkalis, welches vorher auf die Schwefelsäure titrirt oder ihr gleichgestellt ist. Hierbei bemerkt er auch, dass die bereits blau gewordene Flüssigkeit später wieder in Roth übergehe; es sei also abzulesen, wenn die Flüssigkeit zuerst in ihrer ganzen Masse eine bläuliche Farbe zeige. Er übersättigt also das ammoniakalische Destillat mit einer gemessenen Menge seiner Normalschwefelsäure und geht dann mit dem Aetzkali rückwärts. Es ist dies das Verfahren, welchem ich wegen der Wirkung der neutralen Ammoniaksalze auf Lackmustinctur eine geringere Schärfe zugeschrieben habe.

Es will mir scheinen, als seien Mengen von 1 Liter von so schwach ammoniakalischen Flüssigkeiten, als die natürlichen Wasser der Erde zu klein, um zuverlässige Resultate zu erhalten, und auch, dass man Brüche von Milligrammen weder mit der Maass- noch mit der Gewichtsanalyse genau bestimmen könne. Bei etwas grösseren Mengen geht dies ganz gut.

Sehr verdünntes Ammoniak, wie bei dem Destillat von Regenwasser, wird sehr scharf mit Kochenilletinctur und Zehntelsäure gemessen, wenn kein kohlensaurer Kalk vorhanden ist, wie in jedem Zisternenwasser.

Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks in Salzen kann man sich einer indirecten oder Restmethode bedienen, oder einer directen, indem man das Ammoniak ausscheidet und misst. Die erstere Methode ist am leichtesten auszuführen und macht keine besondere Apparate nothwendig. Wenn ein neutrales Ammoniaksalz mit überschüssigem ätzendem oder kohlensaurem Kali oder Natron anhaltend gekocht wird, so verflüchtigt sich das Ammoniak vollständig und die Säure bleibt an das Alkali gebunden zurück. Dieses hat dann einen dem Ammoniak äquivalenten Theil seiner Alkalität verloren, und wenn man nun den Rest des Alkalis mit titrirter Säure abmisst, so erhält man durch Abzug denjenigen Antheil, welcher

Digitized by Google

dem Ammoniak entspricht. Am besten bedient man sich des normalen kohlensauren Natrons mit 53 g des wasserleeren Salzes im Liter, mit dem man auch zugleich den Titer der Säure nehmen kann, wenn sie nicht schon normal ist. In jedem Falle muss man einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron anwenden, weil man sonst nicht sicher sein kann, alles Ammoniak ausgetrieben zu haben.

Die Zersetzung des Ammoniaksalzes durch kohlensaures Natron geschieht durch Kochen in einer gewöhnlichen Kochflasche, bis die aus einer in eine Spitze ausgezogene Glasröhre austretenden Dämpfe geröthetes Lackmuspapier nicht mehr blau färben oder bis sie, nach Otto (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 375), ein mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier nicht mehr schwärzen. Zu diesem Zwecke tupft man mit einem Glasstabe in eine verdünnte Lösung dieses Salzes und bringt einen Tropfen auf ein Filtrirpapier; die befeuchtete Stelle hält man nun über die Oeffnung der Kochflasche. So lange noch Ammoniak entwickelt wird, färbt sich die befeuchtete Stelle augenblicklich schwarz, sogar mit metallischem Glanze. Ein sehr schwach gefärbtes rothes Lackmuspapier wurde noch empfindlicher gefunden, indem hier noch Bläuung bemerkt wurde, als die Quecksilberlösung schon nicht mehr ansprach.

Dabei ist zu bemerken, dass das Wegkochen von Ammoniak sehr häufig mit Blasenwerfen und Steigen der Flüssigkeit verbunden ist, und auch mit heftigen Stössen, wenn sich pulverförmige Körper ausgeschieden haben. Diese Uebelstände werden dadurch vermieden, dass man, nach Fleischer, dem Gemenge etwa die Hälfte an Weingeist zusetzt, wo das Stossen erst nach Wegkochen des Weingeistes wieder anfängt, oder nach Rüdorff[1]), dass man aus einem zweiten Gefässe die Dämpfe von kochendem Wasser durch das Zersetzungsgefäss leitet.

Ueber die Genauigkeit der Bestimmung gibt der folgende Versuch Anhaltspunkte.

1. Mit normalen Flüssigkeiten.

Zu 25 cbcm normalem kohlensaurem Natron wurde ein 1 g sublimirter Salmiak gesetzt und das Ammoniak weggekocht. Es wurden nach dem Vertreiben des Ammoniaks noch 6·25 cbcm normale Salpetersäure gebraucht. Es waren also 18·75 cbcm normale kohlensaure Natronlösung gesättigt worden. Diese mit 0·05346 multiplicirt (nach Nr. 13 der Tabellen), geben 1·002375 g Salmiak statt 1 g, das genommen war.

2. Nach Pettenkofer's Methode.

In allen Fällen, wo der Verlust an Alkalität rückwärts bestimmt wird, muss das Ammoniaksalz neutral sein. Nach Pettenkofer's Me-

[1]) Pogg. 149, 379.

Digitized by Google

thode, die sogleich unter Acidimetrie genauer beschrieben wird, wird das gewogene Ammoniaksalz mit Barytwasser zersetzt, bis die entweichenden Dämpfe rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuen, und dann mit Zehntel-Oxalsäure der Ueberschuss zurückgemessen. Es wird also eigentlich nur die Säure bestimmt, und daraus wegen der Neutralität das Ammoniak berechnet.

0·5 *g* Salmiak wurde mit 30 cbcm Barytwasser, welche gleich 105·3 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure waren, abgekocht, und rückwärts 11·8 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure verbraucht. Es entspricht also der mit dem Ammoniak verbundenen Salzsäure und insofern dem Ammoniak 105·3 — 11·8 = 93·8 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure. Diese nach Nr. 13 mit 0·005346 multiplicirt geben 0·499851 *g* Salmiak statt 0·5 *g*. Selbstverständlich steckt auch eine Salzsäurebestimmung darin. 93·8 cbcm $^1/_{10}$ Säure geben mit 0·003646 (Nr. 44) multiplicirt 0·3419 *g* Salzsäure, berechnet 0·341 *g*.

3. Directe Bestimmung.

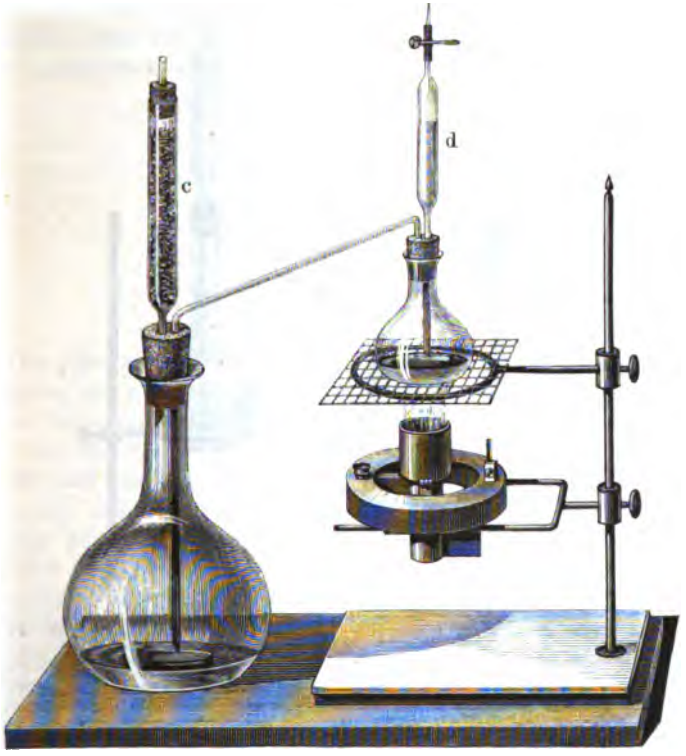
Die directe Bestimmung des Ammoniaks geschieht durch Austreiben desselben mittelst ätzenden Alkalis und Messen desselben mittelst titrirter Säure. Man bedient sich dazu des Apparates Fig. 80.

Die kleine Kochflasche enthält die ammoniakhaltige Substanz. Die Röhre *d* ist mit starker Kali- oder Natronflüssigkeit gefüllt. Die Röhre *c* ist mit Glassplittern gefüllt und wird mit einer gemessenen Menge der titrirten Säure benetzt, von der auch ein Theil in die grössere Flasche abfliesst. Diese letztere enthält ebenfalls gemessene titrirte Säure. Es ist nicht thunlich, das Ammoniak in Wasser allein aufzunehmen und direct zu messen, wegen seiner grossen Flüchtigkeit. Man bringt nun die gewogene Substanz mit etwas Wasser in die kleine Flasche, fügt den Apparat zusammen und lässt aus *d* durch Oeffnen des Quetschhahns Alkali hinzufliessen, während man an der Röhre *c* mittelst einer Kautschukröhre saugt, damit keine Blasen in der Röhre *d* aufsteigen, und entzündet zugleich die Lampe unter der Entwicklungsflasche. Durch lebhaftes Kochen treibt man alles Ammoniak aus. Die Gasleitungsröhre ist von der Entwicklungsflasche abwärts gebogen, damit die Flüssigkeit sich in der Kochflasche concentrire, wodurch die vollständige Zersetzung befördert wird. Das Uebersteigen der kochenden Flüssigkeit ist sorgfältig zu verhindern, was durch Reguliren der Flamme und Blasen auf den Hals der Kochflasche oder durch vorherigen Zusatz von Weingeist oder etwas Paraffin geschehen kann. Man sieht unter der Gasleitungsröhre die geröthete Säure stellenweise blau und durch Umschütteln wieder roth werden. Fehlt es an Säure, so wird die Flüssigkeit ganz blau. In den oberen Theil der Röhre *c* legt man ein befeuchtetes Stückchen rothes Lackmuspapier. So lange dies nicht blau wird, ist kein Ammoniak verloren gegangen. Bei einigermaassen vorsichtigem Arbeiten geschieht

Digitized by Google

dies niemals. Es ist durchaus nothwendig, dass man bei gelindem Kochen längere Zeit einen schwachen Strom Luft durch den Apparat durchsaugt.

Fig. 80.



Ammoniakbestimmungsapparat.

Um dies thun zu können, verbindet man die Oeffnung der Röhre *c* mit einem Aspirator und nimmt den Quetschhahn von der Röhre *d* ganz weg. Zugleich ist dadurch jedes Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäss in das Entwicklungsgefäss unmöglich.

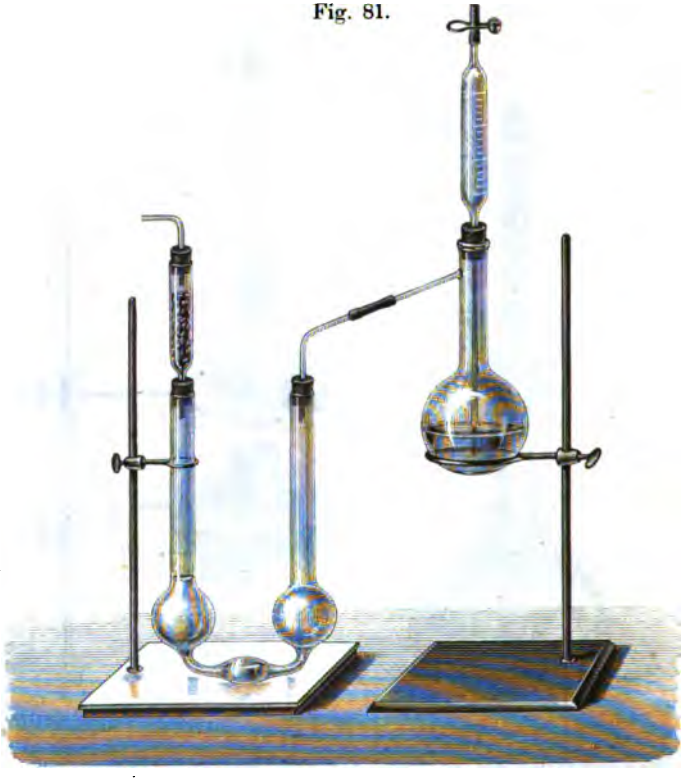
Die Vorlegeflasche enthält eine geröthete Flüssigkeit mit freier Säure. Man öffnet den Apparat erst nach einer Stunde, nachdem man die Röhre *c* mit destillirtem Wasser in die grosse Flasche ausgespült hat, und bestimmt die freie Säure durch titrirtes Alkali oder Barytwasser bis zum Farbenwechsel. Man zieht dann den Werth des Alkalis von jenem der Säure ab, und berechnet den Rest auf Ammoniak nach Nr. 12 der Tabellen.

Ein noch sicherer wirkender Apparat ist in Fig. 81 (a. f. S.) abgebildet. Das Apsorptionsgefäss besteht aus zwei gleichweiten (16 bis 18 mm) Röhren, die unten zwei gleich grosse Kugeln (von ungefähr 40 mm Durch-

Digitized by Google

messer haben, und in deren Verbindungsröhre eine dritte kleinere Kugel (30 mm) angeblasen ist. Die Füllung geht bis in die Hälfte der beiden

Fig. 81.



Absorption von Ammoniak.

Kugeln, so dass bei einseitigem Druck die ganze Flüssigkeit in eine dieser Kugeln und die untere Röhre hineingeht. Das Entwicklungsgefäss kann verschiedene Formen haben, auch eine kleine tubulirte Retorte sein. Die mit Quetschhahn versehene durch den Kork gehende Röhre enthält das gelöste Alkalihydrat; die auf dem anderen Ende sitzende Röhre enthält Glassplitter oder dicke Glasperlen und steht mit einem Aspirator in Verbindung. Nachdem die gewogene Substanz in das Entwicklungsgefäss, die gemessene Säure durch die Glassplitter in die Absorptionsröhre gefüllt ist, lässt man das Alkalihydrat zulaufen, nimmt den Quetschhahn weg und setzt den Aspirator in leichte Thätigkeit. Die absorbirende Flüssigkeit kann weder übersteigen noch zurücktreten. Der übrige Verlauf ist wie oben.

Hierhin gehört auch die Stickstoffbestimmung organischer Körper nach der Varrentrapp-Will'schen Methode, wo der Stickstoff durch

Digitized by Google

Erhitzen des Körpers mit Natronkalkhydrat in Verbrennungsröhren als Ammoniak entwickelt wird, und nach seiner Absorption durch gemessene normale Salzsäure durch Restmethode bestimmt wird.

Sehr kleine Mengen Ammoniak können nicht mit Sicherheit durch Restanalyse bestimmt werden, da die normalen Flüssigkeiten zu concentrirt sind. Man bedient sich dazu der Bestimmung durch Silber, welche später beschrieben werden wird.

Alkalische Erden.

Die alkalischen Erden im reinen und kohlensauren Zustande werden am besten mit normaler Salzsäure bestimmt, weil diese Säure mit ihnen lösliche Salze bildet. Die reinen alkalischen Erden in wässeriger Lösung, wie Kalkwasser, Barytwasser, werden mit rother Lackmustinctur versetzt und normaler Salzsäure gemessen, bis der einfallende Tropfen nicht mehr sichtbar ist. Man beendigt den Versuch in einer Operation. Dagegen können die kohlensauren Verbindungen derselben Erden nicht mit einer eben genügenden Menge Säure gelöst werden, sondern sie bedürfen eines merkbaren Ueberschusses, bssonders bei krystallisirten und zerriebenen Substanzen, und man muss mit einer Restanalyse endigen. Wenn die Salzsäure auf reines kohlensaures Natron richtig gestellt ist, so ist sie auch zu diesen Versuchen anwendbar, und die Resultate sind so richtig, als die Atomgewichte zu einander richtig bestimmt sind.

Pincus hat den kohlensauren Kalk, in seiner reinsten Form als Doppelspath, als Grundlage der Alkalimetrie empfohlen. Aus dem eben angeführten Grunde kann man auf den kohlensauren Kalk keine Säure unmittelbar stellen, sondern muss immer rückwärts gehen mit Alkali und mit Blau endigen. Das Stellen der Flüssigkeit wird dadurch etwas umständlich. Erst muss man sich eine Salzsäure- und Kalilösung zurecht machen, welche gleichwerthig sind, in der Art, dass man die geröthete Säure mit Kali blau titrirt. Dann wägt man reinen kohlensauren Kalk ab, löst ihn in etwas überschüssiger und gemessener Salzsäure, und geht dann rückwärts mit Kalilösung auf Blau. Man erfährt dadurch, wieviel Salzsäure durch die gewogene Menge kohlensauren Kalkes gesättigt waren. Will man nun die Flüssigkeiten in das System stellen, so berechnet man, wieviel Cubikcentimeter Salzsäure hätten gesättigt werden müssen, wo der kohlensaure Kalk, bei seinem schönen Atomgewicht von 50, sich leicht zur Berechnung darbietet, und nach diesem Resultate verdünnt man die Flüssigkeiten, von denen also vorausgesetzt war, dass sie

Digitized by Google

stärker als normal waren. Mit der so gestellten Salzsäure kann man aber nicht kohlensaure Alkalien direct durch Titriren auf Roth messen, sondern man muss immer mit Blau endigen. Zehntel-Salzsäure greift Kalkspathkrystalle sehr schwach an, und die letzten gröbsten Körnchen der Probe verschwinden oft in einer halben Stunde nicht trotz Erwärmens.

Zur Bestimmung von kohlensaurem Kalk ist das Verfahren gewiss sehr geeignet, da hier der Grundsatz Anwendung findet, jeden Körper wo möglich mit sich selbst zu messen.

K a l k.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalsäure ist gleich
14. Kalcium . . .	Ca	20	2 g	0·020 g
15. Kalk	CaO	28	2·8	0·028
16. Kohlensaurer Kalk	$Ca + CO_2$	50	5	0·050
17. Chlorkalcium .	CaCl	55·46	5·546	0·05546
18. Krystallisirtes Chlorkalcium .	$CaCl + 6HO$	109·46	10·946	0·10946
19. Schwefelsaurer Kalk	$CaO + SO_3$	68	6·8	0·068
20. Gyps	$CaO + SO_3 + 2HO$	86	8·6	0·086
21. Salpetersaurer Kalk	$CaO + NO_5$	82	8·2	0·082

Die Anwendbarkeit einer nach kohlensaurem Kalk gestellten Salzsäure zur Bestimmung von reinem und kohlensaurem Kalk ist von selbst einleuchtend. Es dürfte hier nur die Gleichheit verschiedener Bestimmungen derselben Menge und ihre Richtigkeit im System nachgewiesen werden, die sich vollkommen herausgestellt hat.

Digitized by Google

Kohlensaurer Kalk in natürlichen Wässern.

Es ist schon oben bei den Pigmenten angedeutet worden, dass die Kochenilletinctur zur Messung kohlensaurer Erden in Lösung verwendet werden könne. Es ist dies die kürzeste und einfachste Methode zu dieser Bestimmung. Die Tinctur ist durch Eintauchen eines mit schwacher Salzsäure benetzten Glasstabes eben gelbroth gefärbt, weil man mit dieser Farbe auch die Messung beendigt.

Man pipettire oder messe in Flaschen 100 oder 200 bis 300 cbcm Wasser ab, bringe sie in ein Becherglas und giesse die Kochenilletinctur hinzu, etwa 1 cbcm, wodurch eine schöne violette Farbe entsteht. Nun messe man mit Zehntel-Salzsäure aus, bis im durchscheinenden Lichte keine Spur von Violett mehr zu erkennen ist und auch nach einiger Zeit nicht wiederkehrt. Man sieht das Ende am besten, wenn man das Glas gegen das Tageslicht oder den blauen Himmel hält; weniger gut auf dem Tische über Porzellan. Die Anzeigen sind ungemein scharf. 100 cbcm gewöhnliches Brunnenwasser erforderten dreimal hintereinander gemessen genau 7 cbcm $^1/_{10}$ Salzsäure. Dies macht $7 \times 0{\cdot}005 = 0{\cdot}035$ g kohlensauren Kalk, oder 0·350 g im Liter.

100 cbcm Zisternenwasser aus einer mit Kalkcement ausgemauerten Zisterne zeigten den Gehalt an gelöstem kohlensauren Kalk sogleich durch die Farbe an. Dreimal gemessen, wurden jedesmal 0·6 cbcm $^1/_{10}$ ClH verbraucht $= 0{\cdot}003$ g kohlensauren Kalks oder 0·030 g im Liter.

Gefällter kohlensaurer Kalk wurde mit Wasser aufgeschlämmt und dann mit Kohlensäure durch Schütteln gesättigt, bis keine Absorption mehr stattfand. Nach dem Absetzen wurden 50 cbcm herausgezogen und mit Kochenilletinctur und $^1/_{10}$ ClH gemessen. Es wurden 11·1 cbcm davon verbraucht. Diese geben 0·0555 g kohlensauren Kalk oder 1·11 g im Liter. Die Gleichheit dieser Zahl mit den verbrauchten Cubikcentimetern Säure beruht darauf, dass in den zufällig angewandten 50 cbcm das Atomgewicht des kohlensauren Kalkes enthalten ist.

50 cbcm desselben Wassers wurden in einer Platinschale eingedampft und der Rest gewogen; er wog 0·058 g und dies gibt 1·16 g kohlensauren Kalk auf das Liter, was mit der titrimetrischen Bestimmung genügend übereinkommt, und wegen Mitwägung einer grossen Platinschale nicht ganz so sicher ist.

Es dürfen bei dieser Bestimmung weder Ammoniak noch kohlensaures Alkali vorhanden sein, weil diese mit gemessen werden. Gegen das Ammoniak schützt man sich durch einen Destillationsversuch. Wenn dieser kein alkalisches Destillat (Kochenille) liefert, so ist die Abwesenheit von Ammoniak bewiesen.

Digitized by Google

Kohlensaures Natron oder Kali gibt nach dem Eindampfen und Wiederlösen eine rothes Lackmuspapier bläuende Flüssigkeit. Man kann also die Methode nicht bei Mineralwassern anwenden. Dass Thonerde und Eisenoxyd bei Kochenille störend wirken, ist schon oben bemerkt worden.

Kohlensaure Bittererde in Lösung.

1 cbcm $^1/_{10}$ Salzsäure = 0·002 g MgO = 0·0042 g CO_2, MgO.

In gleicher Art wie kohlensaurer Kalk wird die kohlensaure Bittererde in natürlichen und künstlichen Wässern bestimmt. Die Kochenille wird davon lebhaft violett gefärbt.

Kohlensaure Bittererde wurde mit destillirtem Wasser und Kohlensäure längere Zeit geschüttelt und dann klar absetzen gelassen.

50 cbcm dieser Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ Salzsäure gemessen erforderten 23 cbcm, und diese auf das Atomgewicht der reinen Bittererde = 20 bezogen, geben 23 × 0·002 = 0·046 g MgO.

50 cbcm derselben Flüssigkeit in einer kleinen Platinschale eingedampft und geglüht hinterliessen 0·0455 g MgO; und 50 cbcm mit Sal microcosmicum und Ammoniak gefällt gaben 0·126 g pyrophosphorsaure Bittererde = 0·04536 g MgO. Die Uebereinstimmung ist also sehr gut.

Leider macht das mit kohlensaurer Bittererde vielfach zugleich vorkommende Eisenoxydul die Probe etwas unsicher. Es tritt dann nicht die gelbe Farbe der Kochenille ein, sondern eine violette bleibt trotz überschüssiger Säure stehen.

Baryt.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalsäure ist gleich
22. Baryum	Ba	68·5	6·85 g	0·0685 g
23. Baryt	BaO	76·5	7·65	0·0765
24. Barythydrat . .	BaO + HO	85·5	8·55	0·0855
25. Barytkrystalle .	BaO + 9HO	157·5	15·75	0·1575
26. Kohlens. Baryt	BaO + CO_2	98·5	9·85	0·0985
27. Chlorbaryum .	BaCl	104·0	10·40	0·1040
28. Salpeters. Baryt	BaO + NO_5	130·5	13·05	0·1305

Digitized by Google

Reiner Baryt als Krystall oder Barytwasser wird unter Lackmuszusatz mit Normalsäure auf Roth titrirt. Kohlensaurer Baryt wird mit gemessener Normalsalzsäure gekocht, bis vollständige Lösung und Austreiben der Kohlensäure eingetreten ist; dann wird neutrales schwefelsaures Kali und Lackmustinctur zugesetzt, und mit Normalkali der Ueberschuss der Säure bestimmt. Durch den Zusatz von neutralem schwefelsauren Kali oder Natron wird in der Neutralität nichts geändert, dagegen die Reaction ganz unter löslichen und gelöst bleibenden Stoffen beendigt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt verhindert nicht das Erkennen des Endes der Erscheinung. Die Zahlen sind im System richtig.

Strontian.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalsäure ist gleich
29. Strontium . . .	Sr	43·67	4·367 g	0·04367 g
30. Strontian . . .	SrO	51·67	5·167	0·05167
31. Kohlensaurer Strontian . . .	$SrO + CO_2$	73·67	7·367	0·07367
32. Chlorstrontium	SrCl	79·13	7·913	0·07913
33. Salpetersaurer Strontian . . .	$SrO + NO_5$	105·67	10·567	0·10567

Wird wie Kalk und Baryt bestimmt nach Anleitung der beiden vorangehenden Paragraphen.

Rohrzucker.

Man hat die Löslichkeit des Kalkes in einer Zuckerlösung als Prinzip der Bestimmung angewendet. Leider ist diese Löslichkeit verschieden je nach der Koncentration der ganzen Flüssigkeit, wodurch ungleiche Resultate hervorkommen, je nachdem man mehr oder weniger Wasser bei gleicher Zuckermenge in der Lösung hat. Es wäre sonst die alkalimetrische Bestimmung der Säuren durch Kalk eine sehr leichte und sichere Arbeit.

Digitized by Google

Salpetersäure.

Die folgende Bestimmung der Salpetersäure ist wesentlich eine alkalimetrische, da eine der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak bestimmt wird.

Martin[1]) hat eine Bestimmung der Salpetersäure auf ihre Umwandlung in ein Aequivalent Ammoniak gegründet. Die Thatsache, dass Salpetersäure, mit Schwefel- oder Salzsäure gemischt, durch metallisches Zink in Ammoniak übergehe, war schon früher bekannt (s. Gmelin, I. 828). Wird Zink in ein Gemenge beider Säuren gebracht, so findet keine Gasentwicklung statt, und die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak geht vor sich. Der im Zustande des Entstehens auftretende Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff der Stickstoffverbindung, die von Salpetersäure allein erzeugt werden würde.

Es ist bekannt, dass metallisches Zink mit verdünnter Salpetersäure Stickoxydulgas entwickelt, und lässt man 1 At. Stickoxydulgas mit 4 At. Wasserstoff in Wechselwirkung treten, so kann sich Wasser und Ammoniak bilden:

$$NO + 4H = NH_3 + HO.$$

Indem allmälig sämmtliche Salpetersäure an das Zink tritt, wird sie Aequivalent für Aequivalent in Ammoniak verwandelt. Sobald dies vollständig geschehen ist, stellt sich Wasserstoffentwicklung am Zink ein, die man eine Zeit lang duldet. Es bliebe nun noch eine maassanalytische Bestimmung des Ammoniaks vorzunehmen übrig. Diese kann aber aus der Chlorzink und Salzsäure haltigen Flüssigkeit nicht ohne eine Destillation stattfinden, und dies ist der Umstand, der diese Methode weniger empfehlungswerth macht. Eine Destillation oder Entwicklung eines Gases ist eine Operation, welche leicht zu Verlusten führt. Will man die Operation ausführen, so würde man am besten in reiner Salzsäure das Ammoniak auffangen, im Wasserbade zur Trockne abdampfen und in dem Rückstande den Chlorgehalt mit chromsaurem Kali und Silberlösung bestimmen. Natürlich könnte man auch in überschüssiger Normalsäure auffangen und den Rest der Säure durch titrirtes Alkali bestimmen. In diesem Falle würde man sich des zur Entwickelung des Ammoniaks S. 114 empfohlenen Apparates und Verfahrens bedienen. Die Zersetzung der salpetersauren Verbindung mit Zink und Schwefelsäure würde man gleich in der kleineren Flasche vornehmen, und bei geschehener Umbildung in Ammoniak und beginnender Wasserstoffgasentwickelung das Alkali zusetzen und die Destillation nach der gegebenen Anleitung einleiten.

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 947; Journ. f. prakt. Chem. Bd. **61**, S. 247.

Digitized by Google

Diese Methode ist mit einer Anzahl Modificationen bedacht worden, ohne dass sie im Wesentlichen gewonnen hat.

Vernon Harcourt[1]) benutzt eine Beobachtung Griffin's, dass Zink und Eisen in alkalischer Lösung Wasserstoff (am Eisen) entwickeln, um die Salpetersäure auf diesem Wege in Ammoniak zu verwandeln. Er behandelte die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit einem Gemenge von granulirtem Zink und Eisenfeile und destillirte das gebildete Ammoniak in einem etwas complicirtem Apparate[2]) sogleich ab, fing es in einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure auf und maass den Ueberschuss der Schwefelsäure mit ebenfalls titrirtem Alkali zurück. Schulze[3]) nahm platinirtes Zink an Stelle von Zink und Eisen. Beide haben insofern eine wirkliche Verbesserung angebracht, als sie ein galvanisches Element construirten. Bekanntlich gehen in der geschlossenen Kette eine Menge Zersetzungen vor sich, welche ohne dieselbe ganz ausbleiben. So löst sich amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure, wenn es mit einem gegen Sauerstoff unthätigen Metalle verbunden ist, aber nicht für sich allein.

Mit gleichem Erfolge hat man sich des Aluminiums bedient, um in alkalischer Lösung Salpetersäure in Ammoniak umzusetzen. Die Einwirkung ist kräftig. Man destillirt das Ammoniak ab und misst es titrimetrisch, oder man bestimmt bei gewogener Menge Aluminium den entwickelten Wasserstoff in einer Glasröhre, wo dann aus dem fehlenden Wasserstoff die Salpetersäure berechnet wird.

Es hindert uns aber nichts, auch in saurer Lösung ein Element zu construiren, und wir haben dann den Vortheil der viel rascheren Wirkung, da bekanntlich Zink in Säuren sich viel rascher löst als in freiem Alkali. Die ganze Zersetzung kann in offenen Gefässen stattfinden, weil eine Verflüchtigung von Ammoniak wegen der freien Säure nicht stattfinden kann. Es kann passend dazu jeder Platintiegel, den man mit einem Uhrglase bedeckt, oder eine Platinschale, wenn solche vorhanden ist, dienen. Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in die Platinschale, setzt etwas Zink im zerstossenen oder granulirten Zustande und dann so viel Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu, dass eine leichte Gasentwicklung eintritt und lässt diese mehrere Stunden ruhig vor sich gehen. Es folgt nun die Destillation mit Alkali und Bestimmung des Ammoniaks.

Es ist bei dieser Analyse misslich, dass man kein bestimmtes Zeichen oder eine Probe hat, wann die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak vollsändig vor sich gegangen ist. Bei Versuchen mit bekannten Körpern und Mengen ersieht man aus dem zu kleinen Resultat, dass die Verwandlung noch nicht vollendet war. Bei wirklichen Analysen mit unbekannten Stoffen kann man das nicht wissen und bleibt in der Unsicherheit. Zu-

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **2**, 14 und 400.
[2]) Ebend. **2**, 16.
[3]) Chem. Centralblatt 1861, Nr. 53.

Digitized by Google

dem ist der ganze Apparat mit dem Aspirator ziemlich complicirt, und seine Handhabung erfordert zu viel Umsicht, als dass diese Bestimmung eine technische werden könnte, als welche sie doch nur allein Werth hätte. Da bleibt der Gewichtsverlust mit doppelt chromsaurem Kali oder geglühter Kieselerde doch viel einfacher.

Kohlensäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalsäure ist gleich
34. Kohlenstoff . .	C	6	0·6 g	0·006 g
35. Kohlensäure . .	CO_2	22	2·2	0·022

Die Kohlensäure wird nicht direct, sondern die mit ihr verbundenen Mengen von Basen alkalimetrisch gemessen. Am besten eignen sich zu diesen Basen Kalk oder Baryterde, da sie mit ihnen im festen Zustande nur die eine neutrale Verbindung eingeht.

Es kommt also darauf an, die vorhandene Kohlensäure in kohlensauren Kalk oder Baryt überzuführen. Dies geschieht in den einzelnen Fällen verschieden, immer aber leicht und sicher. Ist die Kohlensäure in löslicher Verbindung mit Alkalien, so werden diese durch eine Lösung von Chlorbaryum oder Chlorkalcium zersetzt, und sind die Alkalien doppelt kohlensaure, oder nur zum Theil, so setzt man beiden Ammoniak zu. Da das Ammoniak selbst leicht etwas Kohlensäure enthält, so lässt man ein Gemenge aus Chlorbaryum oder Chlorkalcium und Ammoniak warm werden und absetzen oder filtrirt es in eine Flasche, die mit einer offenen Kalkröhre verschlossen ist (siehe Fig. 77, S. 96).

Wenn die Alkalien einfach kohlensaure sind, so ist die alkalimetrische Bestimmung auch direct eine Kohlensäurebestimmung, gerade so, wie in der Fresenius-Will'schen Methode die Bestimmung der Kohlensäure auch eine Bestimmung des damit verbundenen Alkalis ist.

Durch das Fällen des kohlensauren Alkalis mit Chlorbaryum oder Chlorkalcium ist die Alkalität ganz auf den Baryt oder Kalk übergegangen. Die filtrirte Flüssigkeit, welche Chlornatrium und Chlorbaryum enthält,

Digitized by Google

ist nothwendig ganz neutral, so wie sie sich auch erwiesen hat. Lackmustinctur blieb damit blau, ein Tropfen Probesäure machte Alles hellroth. Der Niederschlag kann als unlöslicher Körper keine andere alkalische Baryt- oder Kalkverbindung als kohlensauren Baryt oder Kalk enthalten, indem Aetzbaryt und Kalk löslich sind, wenn bis zum Aufhören der alkalischen Reaction im Filtrat ausgewaschen wurde und alle anderen unlöslichen Baryt- und Kalkverbindungen neutral sind. Es ist demnach die Menge des kohlensauren Baryts und Kalks ein genaues Maass der Kohlensäure. Als solches hat man sie auch schon in der gewöhnlichen Analyse angewendet.

Wenn die zu untersuchende Substanz Alkalihydrat enthält, so darf man nur Chlorbaryum und nicht Chlorkalcium anwenden, weil Kalkhydrat sehr schwer löslich ist.

Es ist wesentlich aus dem kohlensauren Baryt oder Kalk durch die überschüssige Normalsalzsäure sämmtliche Kohlensäure durch Erhitzen und Aussaugen zu entfernen, da in einem mit kohlensaurem Gase gefüllten Glase die schon blaue Flüssigkeit des Gemenges durch Umschütteln wieder in Violett übergeht. Es werden dann mehrere Tropfen Normalkali zu viel gebraucht.

Hat man doppelt kohlensaures Alkali, so setzt man demselben eine ammoniakhaltige Lösung von Chlorkalcium im Ueberschuss zu, erhitzt und filtrirt warm und bedeckt. Die ablaufende Flüssigkeit muss man mit der Fällungsflüssigkeit prüfen, ob sie keinen Niederschlag mehr giebt. Man süsst heiss und rasch aus, indem man den Luftzutritt mit einer Glasscheibe möglichst abhält, und titrirt den Niederschlag sammt dem Filtrum in der angegebenen Weise.

Als Beispiel folge hier die vollständige Analyse des doppelt kohlensauren Natrons.

2 *g* schön krystallisirtes doppelt kohlensaures Natron wurden, nachdem sie mit Lackmustinctur versetzt waren, mit 26 cbcm Normalsalzsäure versetzt, erhitzt und die Kohlensäure ausgeblasen. Es wurden 2·3 cbcm Normalkali zum Hervortreten der violetten Farbe erfordert = 23·7 cbcm Normalsalzsäure. Eine Repetition gab 26·5 cbcm Säure und 2·8 cbcm Natron, also ebenfalls 23·7 cbcm. Diese mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des doppelt kohlensauren Natrons = 0·084 multiplicirt, geben 1·9908 *g* doppelt kohlensaures Natron statt 2 *g*.

2 *g* desselben Salzes mit Ammoniak gelöst und mit Chlorkalcium statt des Chlorbaryums versetzt, erhitzt und heiss filtrirt, dann der Niederschlag sammt dem Filtrum mit Normalsäure titrirt, erhielten 50 cbcm Salzsäure, und nach dem Erhitzen und Vertreiben der Kohlensäure 3·2 cbcm Normalnatron. Es sind also 46·8 Normalsalzsäure gesättigt worden. Diese mit 0·022 (dem tausendsten Theil von 22, dem Atomgewicht der Kohlensäure) multiplicirt, geben 1·0296 *g* Kohlensäure in 2 *g* Salz = 51·48 Proc.

Digitized by Google

Die Titrirung des Natrons erforderte 23·7 cbcm Normalflüssigkeit, die des kohlensauren Kalks, der aus der Kohlensäure des Kalks entstanden war, forderte 46·8 cbcm. Aus dem blosen Anblick dieser Zahlen ergibt sich deutlich, dass die Kohlensäure zu zwei Atomen vorhanden ist, weil die Normalflüssigkeiten gleich stark sind und ein Atom im Liter enthalten. Das doppelt kohlensaure Natron sättigt nur ein Aequivalent Salz- oder Oxalsäure, der daraus entstandene kohlensaure Kalk sättigt aber so oft sein Aequivalent derselben Säure, als Atome Kohlensäure vorhanden waren, um ihn zu fällen. Die Analyse hat uns demnach gegeben:

	gefunden	berechnet
Natron	36·73	36·90
Kohlensäure . .	51·48	52·38
Wasser	11·79	10·72

Die Frage, ob man bei diesen Versuchen vorzugsweise Chlorbaryum oder Chlorkalcium wählen solle, erfordert einige Erörterungen. Der kohlensaure Baryt nimmt ein mehr als sechsfach grösseres Volum als der kohlensaure Kalk ein, und verstopft das Filtrum sehr dicht, wodurch die Filtration langsam geht. Es muss dann zuletzt weit mehr Wasser aufgegossen werden, wodurch die geringere Löslichkeit mehr wie aufgewogen wird. Die Länge der Operation des Filtrirens gibt bei dem Barytsalze Veranlassung zu Fällung von kohlensaurem Baryt durch atmosphärische Kohlensäure. Dagegen bildet sich der kohlensaure Kalk bei heisser Fällung sogleich zu Arragonitkrystallen, setzt sich sehr leicht ab und lässt sich bei gutem Filtrirpapier rasch aufgiessen und vollständig auswaschen. Durch das Auswaschen muss nothwendig das freie Ammoniak entfernt werden, weil es alkalische Eigenschaften besitzt, dagegen kömmt es nicht darauf an, ob Reste neutraler Salze in dem feuchten Niederschlage zurückbleiben. Das sonst so widrige Haften des kohlensauren Kalks an den Gefässen ist hier ohne alle Bedeutung, da die Auflösung in demselben Gefässe geschieht, wobei sich alle Theilchen von selbst lösen.

Die Entfernung des Ammoniaks wird durch dieselben Erscheinungen erkannt, wodurch auch nachher die alkalische Beschaffenheit des kohlensauren Erdsalzes gemessen wird, nämlich durch die Wirkung auf das Pflanzenpigment, und deshalb kann man mit Auswaschen aufhören, sobald die alkalische Reaction des ablaufenden Wassers verschwunden ist. Die Chlorreaction des auszuwaschenden Kochsalzes dauert aber noch viel länger, wodurch bei der gewöhnlichen Gewichtsanalyse das Auswaschen eine andere Bedeutung hat.

Der kohlensaure Baryt, welcher beim Wägen durch sein hohes Atomgewicht sehr willkommen ist, hat vor dem kohlensauren Kalk beim Titriren keinen Vorzug. Die Wirkung äquivalenter Mengen, und wären sie im Gewichte noch so verschieden, ist absolut gleich, und das kleine Volum ist uns hier ebenso willkommen, wie dem wägenden Chemiker das hohe Atomgewicht.

Digitized by Google

Jede Bestimmung der Kohlensäure ohne Entwicklung derselben ist solchen Operationen vorzuziehen, worin die Kohlensäure erst frei gemacht und in einem anderen Gefässe wieder gebunden werden muss. Es sind dabei nämlich leicht Verluste möglich, die man nirgendwo wahrnehmen kann und die sich demnach in dem Resultate als Fehler finden. Gleichwohl gibt es Fälle, worin man zur Entwicklung seine Zuflucht nimmt, wenn nämlich kleine Mengen kohlensaurer Verbindungen mit grösseren Mengen fremder Stoffe vermischt vorkommen, und wenn es wahrscheinlich ist, dass alkalische Stoffe nur theilweise im kohlensauren Zustande vorhanden sind.

Bei dieser Analyse ist es erforderlich, dass der ganze Apparat sehr luftdicht schliesse, damit keine Kohlensäure durch die Fugen entweiche, welche in diesem Falle dem Resultate ganz entginge, während bei der Verlustanalyse nur der mitgeführte Wasserdampf den Fehler bilden würde. Es ist dadurch angedeutet, dass der Apparat möglichst einfach sei, wenige extemporale Fugen und Verbindungen haben und bei vollständiger Absorption einen sehr geringen oder gar keinen Druck dem zu entwickelnden Gase darbiete, damit es kein Bestreben habe, zu entweichen und nur dem vorgeschriebenen Wege der Absorption folge. Es sind zu diesem Zwecke verschiedene Apparate construirt, welche dem Zwecke entsprechen und übereinstimmende Resultate geben.

Ein solcher Apparat, dessen man sich mit gutem Erfolge bedient und welcher bei einer vollständigen Absorption des kohlensauren Gases demselben gar keinen Druck darbietet, ist in Fig. 82 (a. f. S.) abgebildet. Das Gas wird in der Flasche *b* zur rechten Seite durch hinzutröpfelnde Salzsäure entwickelt und geht durch die Glasröhre in die grössere Flasche *a*, welche zur linken Hand gezeichnet ist, über. Diese enthält Chlorkalcium-Ammoniak, und die mit groben Glassplittern oder dicken Glasperlen gefüllte Röhre *c* ist mit reinem kohlensäurefreien Ammoniak befeuchtet. Diese Glassplitter verschlucken die Reste von kohlensaurem Gase, welches nicht in der Flasche *a* selbst verschluckt worden ist.

Die Arbeit wird in der folgenden Ordnung vorgenommen. Man macht die Flasche *a* mit der Röhre *c* zuerst fertig, füllt die Röhre *d* mit Salzsäure und steckt sie in den Kork. Jetzt bringt man die gewogene Substanz mit etwas Wasser und Lackmustinctur in *b* und setzt den vorher befeuchteten Korkstopfen fest ein. Man lässt nun die Säure allmälig zur Substanz fliessen und treibt endlich durch gelindes Kochen alle Reste von Kohlensäure aus *b* in *a*. Schliesslich wird der Quetschhahn von *d* weggenommen, nachdem an *a* ein wirksamer Aspirator angelegt und mit *d* selbst eine Natronkalkröhre verbunden ist. Man lässt eine halbe Stunde lang einen schwachen Luftstrom durch den Apparat gehen, um alle Kohlensäure aus *b* in *a* hinüberzuführen. Die Glasröhre taucht in *a* nicht bis in die Flüssigkeit, sondern endigt etwa ganz nahe darüber. Es ist zweckmässig, die Flüssigkeit in *a* etwas zu erwärmen, damit der leere Raum der Flasche mit Ammoniakdämpfen gefüllt sei. Bei

Digitized by Google

reichlicher Entwicklung von Kohlensäure sieht man das kohlensaure Ammoniak in Gestalt leichter Nebel in dem Glase *a* entstehen. Diese

Fig. 82.

Kohlensäurebestimmung.

können nicht entweichen, weil sie die mit wässerigem Ammoniak benetzten Glassplitter passiren müssen.

Nachdem Alles erkaltet, nimmt man die Flasche *b* weg und den durchbohrten Kork der Röhre *c*, und spült mit ausgekochtem destillirten Wasser alles an den Glassplittern haftende in die Flasche. Jetzt hebt man sämmtliche Röhren von *a* ab, spritzt das Ende der Entwicklungsröhre mit destillirtem Wasser ab und legt sie zur Seite. Der Inhalt der Flasche *a* wird bis nahe zum Kochen erhitzt und erkalten gelassen. Man bringt den Niederschlag auf ein Filtrum, wäschst aus, und bestimmt ihn mit Normalsalzsäure und Normalkali.

Alle diese Operationen sind zwar ausführbar und können zu guten Resultaten führen, und dennoch ist kein Grund vorhanden, sie besonders zu empfehlen. Mit viel grösserer Sicherheit bestimmt man die Kohlensäure nach Gewicht durch sehr einfache compendiöse Apparate, die im angewandten Theil näher beschrieben werden. Ist die Kohlensäure in einer Flüssigkeit vorhanden, so kann man sie immer durch Fällen mit Chlor-

Digitized by Google

kalcium-Ammoniak als festen Niederschlag erhalten, der in dem Apparate zersetzt sogleich die Menge der Kohlensäure ergibt, während bei den oben beschriebenen Methoden erst damit die Arbeit anfängt.

Die Bestimmung der Kohlensäure in ausgeathmeter und freier Luft in Brenngasen und Mineralwässern wird im angewandten Theil behandelt.

Zinkoxyd.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm schwefels. Kupferoxyd-Ammon. = 1 Prc. Subst.	1 cbcm schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak ist gleich
36. Zink	Zn	32·53	3·253	0·03253
37. Zinkoxyd . . .	ZnO	40·53	4·053	0·04053

Das Zink und Zinkoxyd kann nicht gut direct mit Normalsäure und Alkali gemessen werden, wohl aber mit dem von Kieffer vorgeschlagenen Kupferoxyd-Ammoniak. Die Zusammensetzung und Anwendung dieser Flüssigkeit wird unter Acidimetrie beschrieben werden. Wenn es sich um reines Zinkoxyd oder kohlensaures handelt, so löse man dasselbe in gemessenen Mengen normaler Salzsäure, und bestimme den Ueberschuss der Säure durch normales schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Das Ende der Erscheinung ist eingetreten, wenn die ganz klare, auf einem schwarzen Untergrunde stehende Flüssigkeit eine leichte nicht mehr verschwindende Trübung zeigt. Ist das Zinkoxyd mit anderen Oxyden oder Erden gemengt, so muss es erst analytisch davon getrennt werden. Die Beschreibung dieser Operationen gehört in den angewandten Theil.

Bei der bekannten Stärke der normalen Flüssigkeit ist es zweckmässig, nicht mit zu kleinen Mengen Substanz zu arbeiten.

1 g frisch geglühtes reines Zinkoxyd wurde in 30 cbcm Normalsalzsäure gelöst und es mussten 5·3 cbcm normale Kupferoxyd-Ammoniak-Flüssigkeit zugesetzt werden, bis eine bleibende Trübung entstand. Es sind demnach 24·7 cbcm Normalsalzsäure gesättigt worden. Diese mit 0·04053 multiplicirt geben 1·001 g Zinkoxyd.

Die Bestimmung des freien Zinkoxydes hat keinen Werth, denn wenn es rein ist, so kann man es wägen, und wenn es nicht rein ist, kann man es nicht titriren.

Digitized by Google

Bittererde.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm schwefels. Kupferoxyd-Ammon. = 1 Prc. Subst.	1 cbcm schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak ist gleich
38. Bittererde . . .	Mg O	20	2	0·02

Die reine und kohlensaure Bittererde lassen sich mit Normalsalzsäure und Lackmus bestimmen, besonders wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Der Umschlag der Farbe ist bei der kohlensauren Bittererde nicht im ersten Augenblicke, sondern nach einigen Secunden zu erwarten, tritt dann aber ein. Wenn man zuletzt tropfenweise mit Pausen vorgeht, kann man die Messung mit einer Flüssigkeit machen.

0·5 g kohlensaure Bittererde erforderten 9·7 cbcm Normalsalzsäure = 0·194 g MgO; 0·5 g derselben kohlensauren Bittererde hinterliessen geglüht 0·195 g reine Bittererde, und diese in Wasser vertheilt zeigte den Farbenübergang sehr deutlich und erforderte 9·6 cbcm Normalsalzsäure = 0·192 g MgO. Die gebrannte reine Bittererde (*Magnesia usta*) titrirt sich sehr leicht und sicher.

Gebundene Schwefelsäure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Salzs. = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Norm.-Salzs. ist gleich
39. Schwefelsaures Natron	$SO_3 + NaO$	71	7·1 g	0·071 g
40. Glaubersalz . .	$SO_3 + NaO + 10\,HO$	161	16·1	0·161
41. Schwefelsaures Kali	$SO_3 + K$	87·11	8·711	0·08711
42. Wasserleere Schwefelsäure .	SO_3	40	4	0·040

Digitized by Google

a) Direct als kohlensaures Alkali.

Es wird vorausgesetzt, dass die Schwefelsäure nur an Kali oder Natron gebunden sei. Man löst das gewogene Salz in Wasser, setzt gefällten kohlensauren Baryt im Ueberschuss zu und leitet, unter öfterem Umschütteln der nachher verschlossenen Flasche, einen Strom kohlensaures Gas hinein. Dadurch löst sich etwas kohlensaurer Baryt und setzt sich sogleich mit dem schwefelsauren Alkali in schwefelsauren Baryt und kohlensaures Alkali um. Man stellt die Flasche verschlossen unter jeweiligem Umschütteln einige Stunden hin, wo dann alle Schwefelsäure an Baryt gebunden ist. Man erhitzt bis zum Kochen, filtrirt mit Auswaschen und bestimmt das kohlensaure Alkali mit Normalsalzsäure und Lackmus. Den kohlensauren Baryt stellt man durch kochende Fällung von Chlorbaryum mit kohlensaurem und reinem Ammoniak dar, lässt in hohen Gefässen absetzen und decantirt so lange, bis die Flüssigkeit mit Silberlösung kein Chlor mehr anzeigt. Den nassen Schlamm bewahrt man in einer Flasche, ohne ihn vorher getrocknet zu haben.

1 g schwefelsaures Kali in dieser Weise behandelt erforderte 11·5 cbcm Normalsalzsäure, welche mit 0·08711 multiplicirt 1·001765 g schwefelsaures Kali geben.

Es ist diese von allen die directeste und einfachste Methode der Bestimmung gebundener Schwefelsäure.

b) Als Rest von kohlensaurem Baryt.

Die Methode wurde von Karl Mohr[1]) gefunden.

Wenn ein lösliches Barytsalz mit reinem kohlensauren Ammoniak oder Natron gefällt wird, so ist der ausgewaschene kohlensaure Baryt das Maass für den Gehalt an Baryt oder an Kohlensäure. Derselbe wird durch Normalsalzsäure gelöst und durch ein gleichwerthiges Aetzkali rückwärts zur blauen Farbe des Lackmus geführt. Man ersieht daraus die cbcm der gesättigten Salzsäure. War aber der bekannten Menge des Barytsalzes vorher durch Schwefelsäure eine unbekannte Menge Baryt entzogen worden, so kann man durch Ausfällung des überschüssigen Baryts, welcher in jedem Falle vorhanden sein muss, im kohlensauren Zustande und Titrirung desselben diese Menge finden, und aus der bekannten ganzen Menge des Barytsalzes diejenige Menge, welche durch die Schwefelsäure gefällt war, und somit auch die Schwefelsäure selbst.

Man sollte also vermuthen, dass bei dieser Operation zwei Filtrationen nöthig wären. Es hat sich jedoch ausgewiesen, dass man mit einer Filtration ausreicht und dass man nach der Fällung durch das schwefelsaure Salz in derselben Flüssigkeit die Fällung des überschüssigen Baryts durch kohlensaures Ammoniak vornehmen kann, indem bei dem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels und auch überhaupt der schwefelsaure Baryt nicht durch das kohlensaure Ammoniak zersetzt wird.

---

[1]) Liebig's Annal. d. Chem. u. Pharm. 90, 165.

Digitized by Google

Um die Brauchbarkeit der Methode zu begründen, wurden die Versuche mit reinen Salzen in bekannter Menge vorgenommen, und als sehr zutreffend gefunden.

c. Directe Methode, als kohlensaures Bleioxyd.

Man fällt die Schwefelsäure mit einem Bleioxydsalz als schwefelsaures Bleioxyd, und wäscht dasselbe mit Wasser aus, welches mit schwefelsaurem Bleioxyd durch Schütteln gesättigt ist. Den ausgewaschenen Niederschlag spritzt man vom Filter in eine Kochflasche und versetzt mit kohlensaurem und reinem Ammoniak. Das schwefelsaure Bleioxyd wird dadurch sehr leicht zersetzt, und in kohlensaures verwandelt. Man wäscht auf demselben Filtrum mit heissem Wasser aus, worin das kohlensaure Bleioxyd so gut wie unlöslich ist.

Man spritzt wieder vom Filtrum herunter in ein Becherglas und setzt gemessene Normalsalpetersäure, nicht Salzsäure, zu, bis unter Erwärmen das kohlensaure Bleioxyd gelöst ist. Man filtrirt wieder durch dasselbe Filtrum, wäscht aus, erhitzt bis nahe zum Kochen und misst die freie Salpetersäure rückwärts mit normalkohlensaurem Natron. Sobald die erste Trübung stehen bleibt, ist der Versuch beendigt.

0·4355 *g* neutrales schwefelsaures Kali, als kohlensaures Bleioxyd gemessen, erhielt 7 cbcm Normalsalpetersäure, dagegen 2 cbcm Normalkali = 5 cbcm Normalsalpetersäure = 0·43555 *g* schwefelsaures Kali. 0·8711 *g* schwefelsaures Kali gab 0·862389 *g* schwefelsaures Kali.

d. Directe Methode, als kohlensaurer Strontian.

In ganz ähnlicher Art kann man die Schwefelsäure direct durch Strontiansalze bestimmen. Es ist bekannt, dass der schwefelsaure Baryt schwerer löslich ist als der schwefelsaure Strontian. Gerade aus diesem Grunde lässt sich der gefällte schwefelsaure Baryt nicht durch Digeriren mit kohlensaurem Natron vollständig zersetzen, wohl aber der schwefelsaure Strontian, wie Rose[1]) nachgewiesen hat. Dagegen ist der schwefelsaure Strontian nicht so empfindlich gegen freie Salpetersäure wie das schwefelsaure Bleioxyd. Auf diese Eigenschaften gründet sich die folgende maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Man fällt die Schwefelsäure aus einer angesäuerten Flüssigkeit durch Chlorstrontium, setzt die Hälfte des Volums an Alkohol zu und lässt jedenfalls den Niederschlag mit der Flüssigkeit längere Zeit stehen. Man bringt auf ein Filtrum, lässt ablaufen, und süsst dann mit möglichst wenig warmem destillirten Wasser aus, welches mit schwefelsaurem Strontian gesättigt ist, bis die ablaufenden Tropfen mit kohlensaurem Natron keine Trübung mehr erzeugen. Den Niederschlag spritzt man

[1]) Poggend. Annal. Bd. 95, S. 284.

Digitized by Google

von dem Filtrum in ein Becherglas, was sehr leicht vollständig geschieht, da dieser Niederschlag gar nicht haftet. Man digerirt mit kohlensaurem Natron, bringt auf dasselbe Filtrum zurück und süsst mit heissem destillirten Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit auf violettes Lackmuspapier nicht mehr reagirt. Das Filtrum bringt man mit dem Niederschlag in dasselbe Becherglas, worin die Zersetzung des schwefelsauren Strontians stattgefunden hat, setzt Lackmustinctur hinzu und zersetzt mit einer überschüssigen und gemessenen Menge normaler Salzsäure, erhitzt, um die Kohlensäure zu vertreiben, und misst die freie Säure rückwärts mit Normalkali. Man erkennt die vollkommene Zersetzung des schwefelsauren Strontians daran, dass die Flüssigkeit nach der Zersetzung mit Normalsalzsäure ganz klar wird, indem ein Rest von unzersetztem schwefelsauren Strontian die Klärung desselben verhindern würde. Der schwefelsaure Strontian zersetzt sich übrigens sehr leicht vollständig und die Bestimmung der freien Salzsäure geschieht mit der grössten Schärfe. Man geht so weit, bis die zwiebelrothe Farbe der Lackmustinctur in Violett übergegangen ist.

Zur Prüfung wurden zweimal 100 cbcm zehntel-schwefelsaure Kalilösung = 0·8711 g schwefelsaurem Kali in der angeführten Art behandelt. Es wurden gebraucht:

1) 9·9 cbcm Normalsalzsäure,
2) 9·95 „ „

Bei absoluter Richtigkeit hätten müssen dem Systeme nach 10 cbcm Normal = 100 cbcm Zehntel gebraucht werden. Dies war jedoch nicht zu erwarten, da die, wenngleich geringe, Löslichkeit des schwefelsauren Strontians einen kleinen Verlust bewirken musste. So gab der Versuch

1) 0·862389 g schwefelsaures Kali,
2) 0866744 „ „ „

statt des angewendeten 0·8711 g. Das Resultat ist befriedigend, und in allen Fällen, wo nicht eine analytische Schärfe erforderlich ist, genügend.

Die beiden letzten Methoden sind, wie die unter a. beschriebene, directe und keine Restmethoden. Bei kleinen Mengen schwefelsaurer Salze ist eine Restmethode immer gefährlich. Erhält man durch Bleisalze und Strontiansalze unter den richtigen Bedingungen keine Niederschläge, so ist auch keine Schwefelsäure vorhanden, während bei grösseren Mengen von Barytsalzen die blosse Differenz zweier Bestimmungen als ein Gehalt von Schwefelsäure angesehen werden würde.

Digitized by Google

Acidimetrie.

1. Allgemeine Methode.

Die Acidimetrie oder Säuremessung ist die umgekehrte Operation der Alkalimetrie. Es wird dabei die alkalische Lösung als gegeben vorausgesetzt, und die Wirkung der sauren Substanz gefunden. Man kann dies in einer Operation ausführen oder in zweien. Im ersten Falle bedient man sich einer normalen kohlensäurefreien Aetzkaliflüssigkeit oder der oben (S. 96) empfohlenen halbnormalen Ammoniakflüssigkeit und geht so weit, bis die rothe Farbe der Lackmustinctur in Blau übergeht. Es ist übrigens schwer, diese Bedingung vollkommen zu erfüllen, und bei dem kleinsten Gehalte an Kohlensäure, sei es der zu messenden Substanz oder der Maassflüssigkeit, ist eine kurze Zeit die Flüssigkeit violett. Tritt dies ein, so ist auch die violette Farbe das Ende der Operation, weil nun schon doppelt kohlensaures Alkali und freie Kohlensäure vorhanden ist.

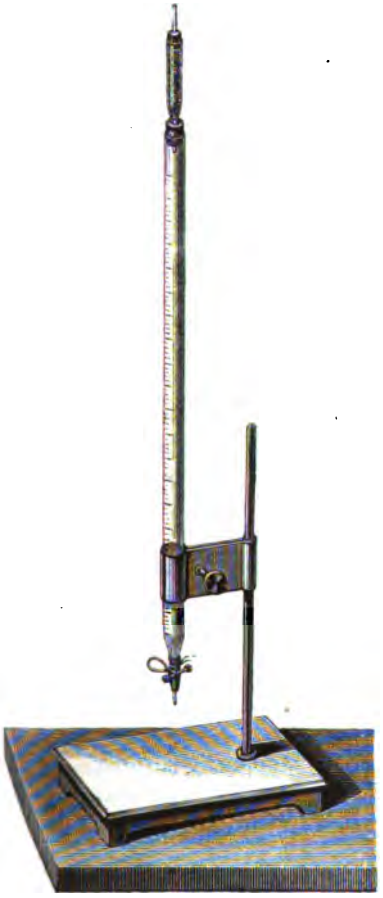
Es ist deshalb wesentlich, das normale Kali gegen Absorption von Kohlensäure zu schützen. Dies geschieht in der Bürette, indem man sie oben mit einer Kalkglaubersalzröhre verschliesst (Fig. 83). Es kann nun allein die kleine Menge Flüssigkeit in der Ausflussröhre Kohlensäure anziehen; diese Flüssigkeit lässt man vor jeder Arbeit durch einen kräftigen Druck auf den Quetschhahn vollkommen abfliessen. Um aber auch beim Füllen der Bürette gegen Kohlensäure geschützt zu sein, bedient man sich des in Fig. 84 abgebildeten Apparates.

Das Aetzkali oder Ammoniak ist in einer etwa 1 bis 2 Liter grossen Flasche enthalten, und diese ist luftdicht mit einem Korke verschlossen, der mit zwei Bohrungen versehen ist. In der einen befindet sich eine Kalkglaubersalzröhre oder Natronkalkröhre und darüber eine etwa 9 bis 9·5 cm dicke Kautschukkugel mit einem seitlich gebohrten Loche. In der zweiten Oeffnung ist eine Glasröhre, welche innen nahe auf den Boden der Flasche geht, und äusserlich durch eine Kautschukröhre mit der Bürette in Verbindung steht. Auf dieser Röhre sitzt eine Klemme *a*, und eine zweite *b* auf der Ausflussröhre der Bürette. Ein kleines Dreiwegröhrchen von Glas verbindet die Bürette mit der Vorrathsflasche. Oeffnet man die Klemme *a* mit der linken Hand und drückt zugleich auf die Kautschukkugel mit der rechten, indem man mit dem Daumen das Loch an der Kugel schliesst, so steigt die Flüssigkeit in die Bürette auf. Dies kann auch in mehreren Operationen geschehen, wenn man dazwischen die Klemme *a* loslässt, und die Kautschukkugel durch Ausdehnen frische Luft schöpfen lässt. Jeder Zutritt von Kohlensäure ist dadurch verhindert. Der Apparat ist äusserst bequem in der Handhabung. Oeffnet man *a* allein, so fliesst alle Flüssigkeit in die Flasche zurück und es tritt

Digitized by Google

kohlensäurefreie Luft in die Bürette ein. Es ist dadurch eine grössere Dauer der Bürette bedingt, da sie ohne Mühe leicht jedesmal in die

Fig. 83.



Kalibürette mit Kalkröhre.

Fig. 84.

Aetzkalibürette mit Aufbewahrung.

Flasche zurück entleert werden kann. Sie hängt in einer beliebigen Befestigung, die in der Zeichnung nur angedeutet ist.

Statt des Aetzkalis und Ammoniaks bediene ich mich jetzt ausschliesslich des Barytwassers, und zwar weil das Aetzkali die Büretten angreift und blind macht, das Ammoniak selbst in der Verdünnung der Verdunstung unterworfen ist, und weil es die Anwendung heisser Flüssigkeiten nicht zulässt. Das Barytwasser ist von selbst kohlensäurefrei. Eine kalt gesättigte Lösung von Barytkrystallen wird noch etwas mit Wasser verdünnt, damit sie keine Krystalle mehr absetze und in dem

Digitized by Google

Apparat (Fig. 84) verwendet. Sie greift die Glasröhren nicht im Geringsten an. Ihre Stärke ist von $^1/_3$ bis zu $^1/_4$ Normal. Ich ziehe es vor, den Factor derselben mit Oxalsäure zu bestimmen und dann die verbrauchten Cubikcentimeter mittelst dieses Factors immer auf Normal zu rechnen, was durch die Rechentafeln nur ein Abschreiben einer Zahl ist. Wenn die Kautschukkugel einen Durchmesser von 90 bis 95 mm hat, so kann man 2 bis 3 Liter Flüssigkeit auf 700 bis 800 mm Höhe über das untere Niveau heben. Der Titer hält constant bis zum Verbrauch der ganzen Menge, wenn die Kalkröhren gross genug und in der Ordnung sind.

Die starken Mineralsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, geben mit Natron und Kali vollkommen neutrale Salze. Die krystallisirten Verbindungen verändern weder den Auszug des Lackmus noch des Fernambukholzes, noch andere empfindliche Farbstoffe. Viele neutrale Salze von schwachen organischen Säuren haben eine alkalische Reaction. Krystallisirtes essigsaures Natron färbt den gelben weingeistigen Auszug des Fernambukholzes leicht violett; die violett gemachte Lackmustinctur wird von diesem Salze rein blau gemacht. Doppelt kohlensaure Alkalien machen die violette Lackmustinctur ebenfalls blau. Um die besondere Wirkung eines Salzes zu prüfen, muss man immer mit Vergleichung operiren. Man färbt destillirtes, durch Kochen von Kohlensäure befreites Wasser mit violetter Lackmustinctur, vertheilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Gläser und fügt dem einen das zu prüfende Salz hinzu.

Schön krystallisirter Tartarus natronatus zeigte eine deutliche alkalische Reaction, ebenso weinsaures und zitronensaures Kali. Dagegen zeigte sich oxalsaures Kali vollkommen indifferent.

Ausser diesen allgemeinen, mit den alkalimetrischen zusammenfallenden, Methoden haben wir noch zwei speciell acidimetrische, nämlich jene von Kieffer und von Pettenkofer.

2. Kieffer's Methode.

Ein neues Prinzip der Acidimetrie ist von Ludwig Kieffer[1]) mitgetheilt worden. Es liegt darin, dass zur Abstumpfung der Säure nicht ein basischer Körper, sondern zwei derselben angewendet werden, von denen der eine in Wasser löslich, der andere aber in Wasser unlöslich ist; dagegen muss der in Wasser unlösliche Bestandtheil in dem in Wasser löslichen selbst löslich sein. Eine Säure messen kann man überhaupt mit jedem Körper, der sie abstumpft, wenn man die Grenze erkennen kann, wo die letzte Spur Säure verschwunden, und die erste Spur des basischen Körpers noch nicht im Ueberschusse vorhanden ist, statt welchen Momentes man jedoch gewöhnlich den schon begonnenen Ueber-

[1]) Liebig's Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 386.

Digitized by Google

schuss als bereits überschrittene Grenze wahrzunehmen pflegt. Basische Körper sind aber nicht allein einfache Oxyde, wie Kali, Natron, Ammoniak, sondern auch Verbindungen zweier basischer Körper mit einander, die zwar unter sich wie Base und Säure stehen, einer freien und ausgesprochenen Säure gegenüber aber zusammen als Basen wirken. Diese gemeinschaftliche basische Wirkung geht so lange fort, als noch eine Spur freier Säure gegenüber steht. Ist der letzte Punkt erreicht, so tritt ein neues Spiel der Verwandtschaften ein; die stärkere der beiden Basen macht sich geltend, sie tritt nach Maassgabe ihres Zusatzes an das entsprechende Aequivalent Säure über, welches durch den früheren Zusatz der schwächeren Base gebunden war, scheidet diese Menge der schwächeren Basis ab und lässt gleichzeitig das mit ihr verbunden gewesene Aequivalent der schwächeren Base fallen. Es entsteht also eine Ausscheidung von 2 Aequivalenten der schwächeren Base, und die leiseste Spur des Ueberschusses des Fällungsmittels gibt sich durch eine deutliche Fällung zu erkennen.

Es wird am leichtesten sein, das Spiel dieser Verwandtschaften an einem bestimmten Falle deutlich zu machen.

Nehmen wir das zuerst von Kieffer angewendete schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak als Bestimmungsmittel an, welches aus einer Bürette in eine Säure fällt. Dieses Salz besteht aus schwefelsaurem Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak. Das schwefelsaure Ammoniak ist bei der Operation ganz gleichgültig, und nur das Kupferoxyd-Ammoniak ist der acidimetrische Körper. Das Kupferoxyd ist die schwache Base, in Wasser unlöslich, aber löslich in der starken Base, dem Ammoniak. Fällt diese azurblaue Flüssigkeit in eine freie Säure, z. B. in Schwefelsäure, so entsteht schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd, beide werden in Wasser gelöst, und die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Die azurblaue Farbe ist verschwunden und die weit schwächer blaue des Kupfersalzes eingetreten. Beide Farben sind aber ganz unwesentlich und werden nicht beachtet.

Nehmen wir an, es wäre die letzte Spur Schwefelsäure durch Kupferoxyd und Ammoniak eben gebunden worden, so ist noch alles im selben Zustande. Fällt aber nun ein Tropfen der Kupferoxyd-Ammoniaklösung darüber hinein, so bemächtigt sich das Ammoniak der Schwefelsäure, welche im bereits gebildeten schwefelsauren Kupferoxyd schon gebunden war, schlägt das mit der Schwefelsäure verbundene Kupferoxyd als blaues Hydrat nieder, und lässt, da es nun selbst gesättigt ist, auch das mit ihm verbunden gewesene Kupferoxyd ebenfalls als Hydrat fallen. Es muss also bei dem kleinsten Ueberschusse ein deutlicher Niederschlag entstehen, der in den neutralen Salzen der Flüssigkeit unlöslich ist. Diese Trübung ist das eigentliche Zeichen der Beendigung der Operation, und nicht das Verschwinden der azurblauen Farbe des Kupferoxyd-Ammoniaks.

Statt des Kupferoxyd-Ammoniaks kann man in gleicher Art Zink-

Digitized by Google

oxyd in Natron, Kali oder Ammoniak gelöst, Thonerde in Natron oder Kali gelöst anwenden.

Es wird im ersten Falle Zinkoxydhydrat, im zweiten Thonerdehydrat niederfallen, und es fragt sich nun, welchen dieser Körper man am besten darstellen und bewahren kann, und welcher die deutlichsten Erscheinungen zur Beobachtung darbietet. Bei den dieserhalb angestellten Versuchen fand sich kein Grund, das von Kieffer zuerst vorgeschlagene Kupferoxyd-Ammoniak gegen einen der anderen Körper zu vertauschen. Diese Lösung ist sehr leicht darzustellen, haltbar und gibt die deutlichsten Erscheinungen. Das Thonerdehydrat ist zu kleisterartig durchsichtig, das Zinkoxyd-Natron lässt nach dem Filtriren noch Zinkoxyd fallen.

Die Bereitung und Titrestellung des Kupferoxyd-Ammoniaks geschieht sehr leicht. Mán löst schwefelsaures Kupferoxyd in einer genügenden Menge lauwarmen Wassers auf, und setzt Aetzammoniak allmälig hinzu, bis der niedergeschlagene hellgrüne Körper sich wieder beinahe gelöst hat. Es ist wesentlich, dass das Ammoniak mit Kupferoxyd gesättigt sei, damit der Niederschlag copiös werde. Mehr als 1 At. Kupferoxyd kann aber das Ammoniak nicht aufnehmen, so viel nämlich in dem krystallisirten Doppelsalze vorhanden ist, und dies erreicht man sicher, wenn man noch einige Flocken von Kupferoxydhydrat ungelöst zurücklässt. Man filtrirt in den Mischcylinder oder die Mischflasche hinein und stellt den Titre gleichwerthig auf Normalsalzsäure. Auf Normaloxalsäure kann man ihn nicht stellen, weil sogleich oxalsaures Kupferoxyd niederfällt, was die Beobachtung einer ferneren Trübung unmöglich macht.

Wenn die Flüssigkeit den normalen Titre hat, so wird sie genau wie das Natron und Ammoniak angewendet, nur dass keine Lackmustinctur gebraucht wird, sondern das Entstehen des Niederschlages als Ende der Operation angesehen wird.

Hat man eine ältere Flüssigkeit, deren Titre zweifelhaft ist, so bestimmt man seinen constanten Factor auf normale Salzsäure, oder auf eine Salzsäure, deren constanter Factor auf kohlensaures Natron oder kohlensauren Kalk festgestellt ist. Wir wollen den complicirtesten Fall annehmen.

Es ist eine Salzsäure vorhanden, deren Factor 0·996 ist. In drei Proben waren:

10 cbcm Salzsäure = 11·3 cbcm schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak,
20 „ „ = 22·6 „ „ „ „
30 „ „ = 33·8 „ „ „ „

Nehmen wir die letzte Zahl als die genauere, weil mit der grössten Menge Substanz erhalten, so stellen 30 cbcm der Salpetersäure 30 × 0·996 oder 29·88 cbcm Normalsalzsäure vor.

Digitized by Google

Es ist nun $33{\cdot}8\ x = 29{\cdot}88,$

also $x = \frac{29{\cdot}88}{33{\cdot}8} = 0{\cdot}883$

und diese Zahl ist der constante Factor für das in Rede stehende schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak.

Wenn man statt des schwefelsauren Kupferoxydes zur Bereitung der Flüssigkeit salpetersaures Kupferoxyd nimmt, so ist auch die Gegenwart von Baryt, Strontian, Blei, Silber in den sauren Flüssigkeiten nicht ausgeschlossen.

Bei reinen Säuren bietet die Methode keine besondere Vorzüge vor der gewöhnlichen mit Lackmus. Wohl aber findet sie ihre sehr gute Anwendung bei Bestimmung freier Säure in solchen Metallsalzen, die im neutralen Zustande schon röthend auf Lackmus wirken. Ganz ausgezeichnet ist sie bei Bestimmung der freien Säure in den Flüssigkeiten der galvanischen Batterien und bei der fabrikmässigen Darstellung der Vitriole auf Hütten. Ueberhaupt aber ist das Kupferoxyd-Ammoniak zur Messung freier Säure bei allen jenen Salzen zu gebrauchen, mit denen es im neutralen Zustande durch den ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag erzeugt. Prüft man die Reihe der Salze durch, so zerfallen sie in Bezug auf das Kupferoxyd-Ammoniak in drei Kategorien.

1. Die neutralen Salze aller Basen, die von Ammoniak nicht gefällt werden, geben mit dem Kupferoxyd-Ammoniak keinen Niederschlag; dahin gehören Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian.

2. Die neutralen Salze aller Metalloxyde RO, welche von Ammoniak gefällt werden, geben mit dem ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag. Es sind dies die Salze der Zinkreihe, nämlich von Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul, Eisenoxydul, Manganoxydul. Alle diese Oxyde können acidimetrisch mit dem Kupferoxyd-Ammoniak bestimmt werden, nachdem die gewogenen Stoffe vorher in gemessenen Mengen normaler Salzsäure gelöst worden sind.

3. Die neutralen Salze der Thonerdereihe R_2O_3 werden anfänglich durch das Kupferoxyd-Ammoniak nicht getrübt; später aber folgt eine Fällung der Base R_2O_3 allein, und erst zuletzt wird Kupferoxydhydrat gefällt. Dieses Verhalten hängt innig mit der sauren Natur der Oxyde R_2O_3 zusammen. Diese Oxyde können nicht mit dem Kupferoxyd-Ammoniak gemessen werden, selbst nicht der Ueberschuss der Säure, da sie im neutralen Zustande keine Trübung veranlassen. Es gehören hierhin Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd.

Das Princip der Kieffer'schen Methode ist nicht frei von dem Einwurf, dass der die Endreaction bedingende Niederschlag von basischem Kupfersalz in dem entstehenden Ammoniaksalz nicht unlöslich ist, also erst entstehen kann, wenn dies damit gesättigt ist, und da dieser Zustand der Sättigung abhängig ist von dem Grade der Koncentration, sowie davon, ob noch andere und welche, namentlich Ammoniaksalze, vorhanden sind, so entbehrt die Methode der strengen wissenschaftlichen Schärfe,

Digitized by Google

bleibt aber für gewisse technische Untersuchungen vollkommen brauchbar. Dagegen hat die Veränderlichkeit des Gehaltes der ammoniakalischen Kupferlösung dieser Methode bei den Praktikern am meisten geschadet.

3. Pettenkofer's Methode.

Diese Methode war ursprünglich bloss zur Bestimmung von freier Kohlensäure erfunden, sie ist aber brauchbar für alle Säuren. Das Prinzip derselben besteht darin, dass die gewogenen Säuremengen mit einem Barytwasser von bekannter Stärke und Menge im Ueberschusse versetzt werden, und dass der Ueberschuss des Baryts durch eine normale oder $^1/_{10}$ normale Säure wieder weggenommen wird. Das Erkennen der letzten Sättigung geschieht aber nicht in der Flüssigkeit selbst, sondern durch Betupfen eines mit Kurkumatinctur gelb gefärbten Filtrirpapieres. Diese Reaction ist so ausserordentlich scharf, dass die Methode zu den genauesten analytischen Resultaten führt. Was sie einerseits dadurch einbüsst, dass sie eine Tüpfelanalyse ist, das gewinnt sie reichlich durch die grosse Bestimmtheit ihrer letzten Entscheidung, da alle Unsicherheit, welche von der Wirkung der Kohlensäure auf Lackmuslösung herrührt, vollkommen ausgeschlossen ist. Ein Tropfen einer zehntel Lösung einer Säure bringt die sichere Entscheidung.

Man gebraucht zu dieser Analyse 1) ein Barytwasser von beliebiger Stärke, nahe an der Sättigung, oder doch so, dass es keine Krystalle mehr absetzt. 2) Eine titrirte Säure, normal oder zehntelnormal, Oxalsäure oder Salzsäure. 3) Ein richtig bereitetes Kurkumapapier.

1) Das Barytwasser wird durch Auflösen von Barytkrystallen [1]) dargestellt und filtrirt in einer mit Kalkröhre versehenen Flasche (vgl. Fig. 84, S. 133) aufbewahrt; oder man hält es in der Fig. 85 abgebildeten Vorrichtung, aus der man es leicht in Pipetten steigen lassen kann. Oeffnet man den Quetschhahn durch Drücken, während man mit der anderen Hand die 10 cbcm-Pipette in das Kautschukröhrchen einsetzt, so steigt das Barytwasser in die Pipette hinauf bis über die Marke. Man lässt bis an die Marke ausfliessen und leert dann die Pipette aus. Es ist nothwendig, dass in die Pipette keine kohlensäurehaltige Luft eindringt, wodurch sie trüb und auch im Volumen vermindert wird. Um dies zu vermeiden, versieht man die Pipette mit einem Kalkröhrchen (Fig. 86) oder noch besser, mit einer Hand zu halten, setzt man das Röhrchen mit einem Kork fest auf die Pipette mit dem ausgezogenen Ende nach oben. Es enthält das Gemenge aus Glaubersalz und Kalk,

[1]) Diese bereitet man durch Glühen eines Gemenges von salpetersaurem Baryt und gestossenem Schwerspath, damit die Masse nicht übersteigt, und Auflösen in kochendem Wasser und Filtriren; oder aus Chlorbaryum und Aetznatron, Aufkochen, etwas Absitzenlassen und Abziehen mit einem Glasheber.

Digitized by Google

oder gekörnten Natron-Kalk, oben und unten durch etwas Baumwolle von den Mündungen getrennt. Es ist zu bemerken, dass das Baryt-

Fig. 85.

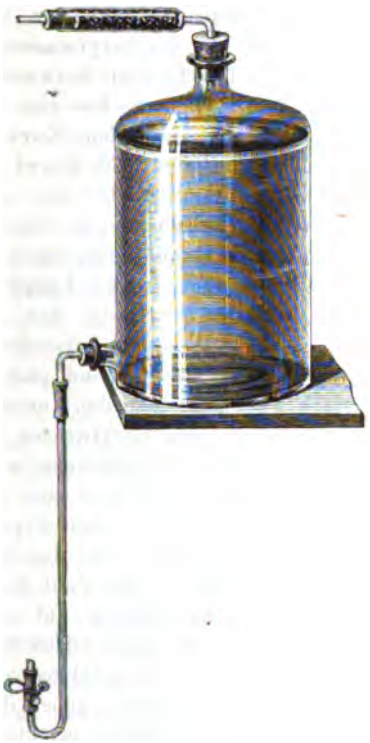


Fig. 86.

Pipette zu Barytwasser.

wasser kein Alkalihydrat enthalten darf, weil sonst rückwärts Zersetzungen eintreten können.

2) Als messende Säure wählt man am besten zehntel Oxalsäure mit 6·3 g krystallisirter Oxalsäure im Liter. Diese Lösung ist nicht ganz unempfindlich gegen Licht, besonders wenn die kleinsten Spuren von Eisenoxyd im Wasser sind. Man umhüllt deshalb die Vorrathsflasche mit dunklem Papier und leert die Bürette nach dem Gebrauche wieder aus. Mit dem Barytwasser gibt diese Säure einen Niederschlag, der aber das Erkennen der Reaction nicht hindert und sich auch sehr rasch absetzt. Man kann auch eine gleich starke zehntel Salzsäure anwenden, die vollkommen haltbar ist und keinen Niederschlag bildet.

3) Das Kurkumapapier. Die zur Anfertigung eines empfindlichen Papieres nöthigen Vorsichtsmaassregeln sind schon oben (S. 82) genau beschrieben worden. Das zu verwendende Papier soll blendend weiss, locker, nicht dicht, und etwas kräftig sein, damit es rasch capillarisch wirkt. Die im

Digitized by Google

Dunkeln getrockneten Blätter werden in kleinere Stücke zerschnitten (50 auf 100 Millimeter) und in einer flachen Blechdose oder in einer dichten Mappe aufbewahrt. Der Farbestoff ist in Alkalien mit braunrother Farbe löslich und kann durch Säuren auf Zeuge fixirt werden.

Die acidimetrische Operation wird nun in folgender Weise vorgenommen. Man bestimmt zuerst den Werth des Barytwassers in cbcm der zehntel Säure, indem man 10 cbcm Barytwasser herausnimmt und unter der Bürette so lange mit $^1/_{10}$ Säure versetzt, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener kleiner Tropfen auf dem Kurkumapapier keinen braunrothen Kranz mehr bildet. So lange noch Baryt stark vorwaltet, wird die ganze benetzte Stelle braunroth aber mit einem farblosen Wasserkranz. Wird die Barytlösung schwächer, so bleibt die benetzte Stelle in der Mitte gelb, hat aber am Rande einen stark gefärbten Ring. Es liegt hierin gerade die Ursache der grossen Empfindlichkeit, dass eine grössere Menge der Barytflüssigkeit durch den Rand des Fleckens filtrirt und hier eine verstärkte Wirkung hervorbringt. Im Fall man zu weit gegangen ist, so dass der braune Rand plötzlich ausbleibt, während er vorher noch stark war, kann man den Versuch wieder in Ordnung bringen, wenn man noch 1 cbcm Barytwasser aus einer kleinen Pipette hinzufügt, und nun vorsichtiger tropfenweise weiter geht.

Zur Analyse wird in der Art verfahren, dass man die saure Substanz abwägt, in Lösung bringt und nun mit der 10 cbcm-Pipette Barytwasser hinzubringt, bis nach der letzten vollen Pipette durch Betupfen von Kurkumapapier ein brauner Fleck entsteht. Die Zahl der Pipetten ist notirt, was man aus Vorsicht mit einem Kreidestrich auf dem Tische bei jeder Pipette ausführt. Dann wird mit der Säure rückwärts gemessen. Die Barytpipetten nach dem Titer in cbcm zehntel Säure verwandelt, und davon die zurückmessende Menge abgezogen, geben den Werth der Säure in cbcm, die mit dem $^1/_{10000}$ Theil des Atomgewichtes mutiplicirt das Gewicht der Substanz geben.

Oder einfacher, man hat das Barytwasser in dem oben beschriebenen Apparate (S. 133, Fig. 84) mit einer in $^1/_5$ cbcm getheilten Bürette in Verbindung und lässt aus dieser zur Probe hinzufliessen, bis die durch Lackmus geröthete Flüssigkeit eben in Blau umschlägt. Die auf Zehntel-Normal reducirten Cubikcentimeter geben dann mit $^1/_{10000}$ des Atomgewichtes multiplicirt sogleich das Resultat. Dies ist das einfachste und kürzeste Verfahren. Es ist vortheilhaft, die saure Flüssigkeit und das verdünnende Wasser sammt der blauen Lackmuslösung vorher bis nahe an den Siedepunkt zu erhitzen, um alle Kohlensäure auszutreiben.

Digitized by Google

Salzsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
43. Salzsäure . . .	Cl H	36·46	3·646 g	0·03646 g

Um den Gehalt an wasserleerer Salzsäure sogleich in Procenten zu erhalten, kann man in der folgenden Art verfahren:

Da 1 Atom = 36·46 g wasserleerer Salzsäure gerade 1 Liter Normalkali sättigt, so müssen 3·646 g Salzsäure genau 100 cbcm Normalkali sättigen. Wägt man also 3·646 g der wässerigen Salzsäure ab, so sind die verbrauchten Cubikcentimeter Normalkali die Procente der Salzsäure. Um aber die Salzsäure, deren specifisches Gewicht man einmal kennt, nicht zu wägen, kann man sie auch mit einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Pipette abmessen. Da die Flüssigkeit einen um so kleineren Raum einnimmt, je grösser ihr specifisches Gewicht ist, so muss man das Gewicht in Grammen erst durch das specifische Gewicht dividiren, um die Anzahl Cubikcentimeter zu erhalten, welche dem Gewicht in Grammen gleich sind. 3·646 g Salzsäure von dem specifischen Gewicht 1·1239 nehmen einen Raum von $\frac{3{\cdot}646}{1{\cdot}1239} = 3{\cdot}24$ cbcm ein.

Es werden demnach $3^1/_4$ cbcm Salzsäure aus einer Pipette in destillirtes Wasser einlaufen gelassen und dieselben, nach Zusatz von blauer Lackmustinctur, mit Normalkali bis zum Erscheinen der blauen Farbe versetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Normalkali sind dann gerade Procente wasserleerer Salzsäure.

Salpetersäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
44. Wasserleere Salpetersäure . .	NO_5	54	5·4 g	0·054 g

Digitized by Google

Die Stärke der Salpetersäure lässt sich ebenfalls leicht und sicher auf alkalimetrischem Wege bestimmen. Die Erscheinungen sind ganz normal.

Schwefelsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
45. Wasserleere Schwefelsäure .	SO_3	40	4 g	0·040 g
46. Schwefelsäurehydrat	$SO_3 + HO$	49	4·9	0·049
47. Saures schwefelsaures Kali . .	$KO + 2SO_3 + HO$	136·11	13·611	0·13611
48. Saures schwefelsaures Natron .	$NaO + 2SO_3 + HO$	120	12·0	0·120

Die vielfache Anwendung der Schwefelsäure zu alkalimetrischen Messungen lässt schon die umgekehrte Messung der Schwefelsäure durch Alkalien mit Recht vermuthen. In der That bietet sie auch nicht die geringste Schwierigkeit dar, da die Schwefelsäure eben so intensiv die Lackmustinctur roth färbt, als die Kalilauge blau.

Doppelt schwefelsaures Kali und Natron.

Doppelt schwefelsaures Kali . = 136·11.
1 cbcm Normalkali . . . . = 0·13611 g KO, $2SO_3$, Aq.
Doppelt schwefelsaures Natron = 120.
1 cbcm Normalkali . . . . = 0·120 g KO, $2SO_3$, Aq.

Digitized by Google

Kohlensäure.

Kersting[1]) hat eine Methode beschrieben, die Kohlensäure direct durch ihre Wirkung auf Lackmustinctur zu bestimmen. Es soll dies in zweierlei Weise geschehen können; einmal, indem man durch Alkali die violette Färbung eben wegnimmt; das anderemal, indem man durch Alkali übersättigt und nun mit normaler Säure die violette Färbung wieder hergestellt.

Unter der Bezeichnung violett versteht man im gewöhnlichen Leben ein Gemenge von Roth und Blau. In der Farbe des Veilchens ist allerdings das Blaue vorwiegend, während in der halbgerötheten Lackmustinctur mehr das Rothe vorwiegt. Die letzte Modification ist der Farbe des Rothweins ähnlich.

Bei den von mir angestellten Versuchen hat sich obige Methode als sehr unzuverlässig, ja als falsch herausgestellt.

Man gebe in zwei gleiche Gläser gleichviel Wasser und Lackmustinctur und dann eine gleiche Menge kohlensaures Wasser. Beide Flüssigkeiten nehmen dieselbe violette Färbung an. Setzt man nun zu der einen eine beliebige Menge doppelt kohlensaures Natron, so geht diese violette Färbung ganz entschieden in Blau über, und man kann eine bedeutende Menge kohlensaures Wasser hinzufügen, ehe die violette Färbung wieder eintritt.

Sättigt man kohlensaures Kali oder Natron mit normaler Säure, so findet stellenweise lebhaftes Aufbrausen statt, ohne dass die blaue Farbe des Lackmus verändert wird. Verhindert man das Aufbrausen durch Verdünnen und gutes Umschütteln, so tritt, wie schon Gay-Lussac bemerkt hat, die weinrothe oder violette Farbe von Lackmustinctur erst dann ein, wenn $^{11}/_{20}$ oder 55 Proc. des kohlensauren Alkalis gesättigt sind; es sind also 5 Proc. Kohlensäure in Freiheit gesetzt, ehe die Wirkung eintritt, während sie in reinem destillirten Wasser in sehr kleinen Mengen die weinrothe Färbung hervorbringt. Offenbar verhindert die Gegenwart des doppelt kohlensauren Alkalis die Wirkung der Kohlensäure auf das Lackmuspigment, und es werden gleiche Mengen freier Kohlensäure mit und ohne Beimischung von doppelt kohlensaurem Natron ganz verschiedene Werthe geben.

Etwas Aehnliches ist sogar schon von starken Mineralsäuren bemerkt, und hier ist es wieder Gay-Lussac, welcher die Beobachtung machte, dass die Gegenwart von neutralem schwefelsauren Kali die Lackmustinctur minder empfindlich mache. Fast bei jeder alkalimetrischen Operation bemerkt man, dass der Farbenwechsel mit der zunehmenden Menge der

[1]) Liebig's Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 112.

Digitized by Google

gebildeten Salze weniger deutlich wird. Man hat zu dieser Erscheinung noch keine befriedigende Erklärung gefunden.

So hat das doppelt kohlensaure Natron nach unseren Begriffen keine Affinität mehr zu Kohlensäure, und dennoch hemmt es die Wirkung derselben auf Pigmente, wenn sie in seiner Wirkungssphäre zur Wirkung kommen sollen. Da in den meisten Fällen, wo Kohlensäure gemessen werden soll, auch doppelt kohlensaures Natron vorhanden ist, wie bei natürlichen und künstlichen Mineralwässern, so wird uns gerade da die Methode im Stiche lassen, wo sie am nützlichsten sein könnte.

Wie die Kohlensäure alkalimetrisch aus der Menge der mitgefällten Basen bestimmt werde, ist oben (S. 122) auseinandergesetzt worden. Wir haben jedoch in der Pettenkofer'schen Methode ein direct acidimetrisches Mittel. Die freie Kohlensäure wird von Barytwasser vollständig gefällt und jede Wirkung auf das Kurkumapapier aufgehoben. Wenn man also den Werth der Barytlösung auf eine Zehntel normale Säure bezieht, so könnte man bis zum Eintritt des braunen Fleckens die Kohlensäure in einer Operation bestimmen. Eine so flüchtige Säure wie Kohlensäure muss jedoch sogleich ganz gebunden werden. Auch ist es nicht thunlich, die Reaction scharf hervorzubringen, weil man kein Zeichen der Annäherung hat, wie es bei der umgekehrten Operation in dem allmäligen Schwächerwerden des braunen Fleckens gegeben ist. Es muss also das allgemeine Verfahren beibehalten werden. Nun ist aber die Kohlensäure selten allein, sondern meistens mit kohlensauren Alkalien und Erden zusammen in der Lösung vorhanden. Wir müssen deshalb die Beziehungen des Barytwassers in den möglicher Weise vorkommenden Fällen genauer ins Auge fassen.

1) Freie Kohlensäure wird vom Baryt gebunden und die verbrauchte Barytlösung entspricht der Kohlensäure genau; 1 cbcm Zehntel Säure $= 0{\cdot}0022\ g\ CO_2$.

2) Einfach kohlensaure Alkalien mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt, verändern die Alkalität des Barytwassers nicht. Es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder und ein Aequivalent Alkali, welches ebenso stark wirkt wie der Baryt, wird frei. Das Barytwasser muss nothwendig im Ueberschuss vorhanden sein.

3) Doppelt kohlensaure Alkalien werden vom Barytwasser in der Art zersetzt, dass Baryt mit dem ganzen Kohlensäuregehalt als einfach kohlensaurer Baryt niederfällt. Es wird daher für je zwei Aequivalente Kohlensäure nur ein Aequivalent Alkali in Freiheit gesetzt. Die verschwundene Alkalität des Barytwassers entspricht also nur dem zweiten Atom Kohlensäure.

4) In einer Lösung von kohlensauren Erden in freier Kohlensäure wird letztere durch Barytwasser gemessen, dagegen die zu dem Oxyd gehörige Kohlensäure fällt mit diesem nieder und wird nicht gemessen. Hierbei ist zu beachten, was über den kohlensauren Kalk unter Nro. 7 gesagt werden wird.

Digitized by Google

5) In einer Lösung von doppelt kohlensauren Alkalien und Erden in freier Kohlensäure wird die letztere und das zweite Atom Kohlensäure gemessen, welche in den doppelt kohlensauren Salzen enthalten ist, aber nicht diejenige Menge, welche einfach kohlensaure Verbindungen bildet.

6) Chlorbaryum nimmt bei einfach kohlensauren Alkalien die ganze Alkalität weg, indem sie in den niederfallenden kohlensauren Baryt übergeht, welcher nicht löslich ist. Aetzende Alkalien werden durch Chlorbaryum in ihrer Alkalität nicht verändert, weil ein Aequivalent Baryt in Freiheit gesetzt wird. Da nun auch einfach kohlensaure Alkalien durch Barytwasser nicht gemessen werden, so kann man in allen Fällen, wo kohlensaure Alkalien vorhanden sind, dieselben durch Chlorbaryum wegnehmen und muss das auch thun, wenn man nur die Kohlensäure bestimmen will. Aetzende Alkalien können überhaupt nicht vorhanden sein, wo freie Kohlensäure gemessen werden soll.

7) Eine merkwürdige Erscheinung zeigt der in Kohlensäure gelöste kohlensaure Kalk. Dadurch, dass ihm das zweite Atom Kohlensäure durch den Baryt entzogen wird, fällt er noch nicht nieder, sondern bleibt in einem allotropen Zustand, den man auch amorph nennt, in Lösung und wirkt in diesem Zustande auf das Kurkumapigment. Erst nach längerem Stehen oder durch Kochen geht er in den krystallinischen Zustand über und wirkt dann nicht mehr auf das gelbe Pigment. Es ist deshalb in allen Fällen, wo Kalk vorhanden ist, nothwendig, und in den übrigen nützlich, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen und nach dem Abkühlen zu messen. Reiner kohlensaurer Kalk mit Wasser gekocht reagirt nicht auf befeuchtetes Kurkumapapier.

Der Beweis für obige Sätze wird durch die Versuche gegeben.

10 cbcm Barytwasser, welche = 30·8 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure waren, erhielten einen Zusatz von 10 cbcm $^1/_{10}$ kohlensaurem Natron, und zeigten dann eine Alkalität = 30·85 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure, also unverändert.

0·2 g krystallisirtes doppelt kohlensaures Natron wurden in kaltem Wasser gelöst und dazu 10 cbcm Barytwasser (= 30·8 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure) und Chlorbaryum gesetzt, dann der Ueberschuss des Barytwassers = 7·2 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure gefunden.

Es war also eine Menge von Baryt durch Kohlensäure gesättigt worden, welche durch 30·8 — 7·2 = 23·6 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure gemessen ist. Dies mit 0·0084 (= $\frac{1}{10000}$ At. doppelt kohlensaurem Natron) multiplicirt geben 0·19824 g dieses Salzes statt 0·2. Nun wurden 0·2 g desselben Salzes alkalimetrisch mit $^1/_{10}$ Oxalsäure gemessen und davon 23·8 cbcm verbraucht. Die nahe Gleichheit der beiden Zahlen 23·6 und 23·8 zeigt, dass gleichviel Säure auf das zweite und das erste Atom Kohlensäure verbraucht wurde, dass also das Salz ein Bicarbonat ist, und dass von dem Barytwasser nur die Häfte der Kohlensäure gemessen wird.

Digitized by Google

Bei Anwendung von 0·4 g doppelt kohlensauren Natrons und 20 cbcm Barytwasser mit Chlorbaryum wurden dagegen 15·2 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure verbraucht. Es war also eine Menge Barytwasser gesättigt worden, welche durch $2 \times 30{\cdot}8 - 15{\cdot}2 \doteq 46{\cdot}4$ cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure gemessen ist. 0·4 g desselben Salzes direct gemessen erforderten 47·5 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure. Wir haben also

für die halbgebundene CO_2 46·4 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure,
für die ganzgebundene „ 47·5 „ „ „

also ebenfalls wieder Bicarbonat. Die erste Zahl mit 0·0084 multiplicirt gibt 0·38976 g, die zweite 0·399 g doppelt kohlensaures Natron statt 0·400 g. In ganz gleicher Weise wurden für 0·4 g doppelt kohlensaures Kali

für halbgebundene CO_2 39·8 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure,
für ganzgebundene „ 39·6 „ „ „

aber ebenfalls übereinstimmend mit der Voraussetzung gefunden. Da überhaupt einfach kohlensaure Alkalien mit Kurkumapapier nicht gemessen werden können, so hat man in allen Fällen, wo solche vorkommen können, einen kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum, dann so viel Vollpipetten (1 oder 5 oder 10 cbcm) Barytwassser zuzusetzen, bis nach starkem Erhitzen der rothe Fleck auf Kurkumapapier entsteht, der dann durch Zehntel Säure zurückgemessen wird.

Thonerde.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc.	1 cbcm Normalkali ist gleich
49. $^1/_3$ Atom Thonerde	$\frac{Al_2O_3}{3}$	17·17	1·717 g	0·01717 g
50. $^1/_3$ Atom Kalialaun	$^1/_3[(Al_2O_3)KO + 4SO_3 + 24\,Aq.]$	158·12	15·812	0·15812

Die Thonerde als solche hatte sich bis jetzt allen Versuchen entzogen, durch eine leichte maassanalytische Operation bestimmt zu werden. Nun ist aber der Werth der verschiedenen Alaunsorten ganz proportional ihrem Thonerdegehalt, und es war ein Verfahren wünschenswerth, den relativen Werth der Thonerdesalze zu bestimmen. Ich habe in der ersten

Digitized by Google

Auflage dieses Werkes eine Bestimmung der Thonerde durch Ammoniak angegeben, welche darauf beruht, dass die mit der Thonerde verbundene Schwefelsäure so gut wie im freien Zustande vorhanden ist, weil die blaue Farbe des Lackmuspigmentes erst eintritt, wenn die letzte Spur Thonerde gefällt ist, so dass der Farbenwechsel erst mit der vollendeten Zersetzung eintritt, während er bei anderen Fällungen, von Bittererde, Zinkoxyd und ähnlichen schon mit dem Anfange der Zersetzung eintritt. Die Anwendung schwefelsaurer Thonerdesalze hatte aber den Nachtheil, dass sich basisch-schwefelsaure Thonerde ausschied, welche allmälig wieder Schwefelsäure abgab, so dass die bereits eingetretene blaue Farbe wieder in Roth überging. Alle diese Schwierigkeiten werden nach E. Erlenmeier und Löwinstein vermieden, wenn man das schwefelsaure Thonerdesalz durch Chlorbaryum vollständig zersetzt. Der schwefelsaure Baryt braucht nicht entfernt zu werden, indem er die Erkennung des Farbenwechsels nicht nur nicht erschwert, sondern im Gegentheil deutlicher macht. Dieselben haben auch ein Mittel entdeckt, um zu erkennen, ob in einer Flüssigkeit mehr Schwefelsäure vorhanden ist, als dem Thonerdegehalt entspricht. Sie behandeln nämlich die zu prüfende Flüssigkeit mit frisch gefälltem phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak. Freie Schwefelsäure zersetzt dieses Salz in phosphorsaure Bittererde, welche unlöslich ist, und in schwefelsaures Ammoniak, welches neutral ist. Schwefelsaure Thonerde bildet damit phosphorsaure Thonerde, welche unlöslich ist und also nicht reagirt, und schwefelsaures Bittererde-Ammoniak, welches neutral reagirt. Die Säure der Thonerde tritt in Freiheit und kann gemessen werden. Das Verfahren ist also folgendes:

Den gewogenen Alaun löst man in Wasser, zersetzt ihn warm mit überschüssigem Chlorbaryum, fügt dann Lackmus hinzu und titrirt mit kohlensäurefreiem Normalkali oder halb normalem Ammoniak auf Blau. Der Farbenübergang ist sehr scharf und bleibt auch stehen, weil Chloraluminium keinen chlorhaltigen basischen Niederschlag gibt. Man gebraucht mehr Normalkali als bei Ausmessung des schwefelsauren Alauns und ist über das Ende der Zersetzung in keinem Zweifel.

Die Alaune enthalten 4 At. Schwefelsäure, von denen nur eins gesättigt ist; die drei mit der Thonerde verbundenen werden alkalimetrisch gemessen. Es entspricht also 1 cbcm Normalkali $^1/_3$ von $^1/_{1000}$ At. Thonerde, wie in der Rubrik aufgestellt ist.

Es ist zweckmässig, alle als Alaun dienende Thonerdesalze auf Kalialaun zu beziehen. Der Fabrikant kann also den Titer seines Normalkalis mit reinem Kalialaun nehmen, von dem 15·812 *g* 100 cbcm Normalkali erfordern.

Digitized by Google

Essigsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
51. Wasserleere Essigsäure . .	$C_4H_3O_3$	51	5·1 g	0·051 g
52. Eisessig	$C_4H_3O_3 + HO$	60	6	0·060

Bei den verschiedenen Arten der Essigsäure ist die maassanalytische Methode mehr als bei anderen Säuren angezeigt, weil das specifische Gewicht hier von so geringer und unsicherer Bedeutung ist. Enthalten aber die Flüssigkeiten noch andere Stoffe, welche sie leichter oder schwerer als reines Wasser machen, wie Extractivstoff, Weingeist, Holzgeist, Aceton, so ist die Maassmethode die einzige sichere und zugleich rasch fördernde. Ich fange mit den farblosen Essigen an.

Officineller *Acetum concentratum.*

5 cbcm wogen 5·204 g, woraus das specifische Gewicht zu 1·0408 sich herausstellt. Mit der aräometrischen Wage bestimmt, fand es sich zu 1·042.

Die in gleicher Art abgefassten 5 cbcm forderten

1. 27 cbcm Normalkali,
2. 27·05 „ „
3. 27 „ „

Nehmen wir die Mehrzahl der Versuche zu 27 cbcm, so geben diese, da das Atom der wasserleeren Essigsäure, $C_4H_3O_3$, = 51 ist, 27 mal 0·051 = 1·377 g wasserleere Essigsäure oder 26·46 Proc.

Da das specifische Gewicht des *Acetum concentratum* immer nahe an 1·04 steht, so kann man für pharmaceutisch-chemische Zwecke auch den *Acetum concentratum* mit der Pipette abmessen, statt ihn abzuwägen. Da nach unserem System 51 g wasserleere Essigsäure 1 Liter Normalkali, also 5·1 g genau 100 cbcm Normalkali sättigen würden, so hätten wir diejenige Menge abzumessen, welche gerade 5·1 g wiegt. Diese ist aber $\frac{5·1}{1·04}$ = 4·904 cbcm. Wir können also ohne grosse Gefahr 4·9 cbcm *Acetum concentratum* herauspipettiren und diese mit Normalkali bestimmen.

Digitized by Google

Vom obigen Essig wurden 4·9 cbcm genommen und darauf genau 26·4 cbcm Normalkali verbraucht. Der Procentgehalt ist also 26·4, fast genau wie oben.

Die deutsche Pharmacopoe von 1872 verlangt für *Acetum concentratum* einen Gehalt von 25·5 Proc. wasserleerer Essigsäure.

Es ist zu bemerken, dass der Farbenübergang bei schwachen Säuren nicht so rasch und deutlich ist, als bei starken, indem hier auch die letzte Spur noch freier Säure das Lackmuspigment stark röthet.

Bei der Essigsäure gehe man bis auf die vollständig blaue Farbe, d. h. bis ein Tropfen der Kaliflüssigkeit in der bereits gefärbten Flüssigkeit nicht mehr als ein blauer Flecken erscheint.

Der farblose oder schwach gefärbte Spritessig kann ebenfalls direct mit Normalkali abgelesen werden. Ein guter gewöhnlicher Essig hat ein specifisches Gewicht von 1·01 bis 1·011. Wollte man nun 5·1 g herauspipettiren, so müsste man $\frac{5{\cdot}1}{1{\cdot}011} = 5{\cdot}04$ cbcm herausnehmen. Wenn man die $^4/_{100}$ cbcm vernachlässigt, so stellt sich die einfache praktische Formel heraus, dass, wenn man 5 cbcm Essig herauszieht, die verbrauchten Cubikcentimeter Normalkali gerade die Procente an wasserleerer Essigsäure angeben. Nimmt man 10 cbcm Essig, so hat man natürlich die verbrauchten Cubikcentimeter zu halbiren.

Ein ganz klarer Schnellessig wurde zu diesen Versuchen verwendet.

1. 10 cbcm = 11·8 Normalkali = 5·9 Proc.
2. 5 „ = 5·9 „ = 5·9 „
3. 5 „ = 5·9 „ = 5·9 „

Für stark gefärbte Essige, so wie andere saure Flüssigkeiten ist unten ein besonderes Verfahren beschrieben.

Gebundene Essigsäure kann durch Destillation mit Phosphorsäure und gute Röhrenkühlung abgeschieden und alkalimetrisch gemessen werden. Salz- und Salpetersäure gehen dabei nicht über, wenn man nicht bis zur Trockne destillirt. Es dürfen allerdings weder stärkere noch flüchtigere Säuren, wie Weinsäure, schweflige Säure, vorhanden sein.

Weinsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
53. Wasserleere Weinsäure . .	$C_4H_2O_5$	66	6·6 g	0·066 g
54. Krystallisirte Weinsäure . . .	$C_4H_2O_5 + HO$	75	7·5	0·075

Digitized by Google

1·212 *g* krystallisirte Weinsäure mit Baryt gemessen und auf Normal reducirt erforderten 16·146 cbcm Normalbaryt; × 0·075 = **1·2119** *g* Weinsäure.

Die Anzeichen sind ganz sicher und deutlich.

Weinstein.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
55. Weinstein . .	$KO + 2C_4H_2O_5 + HO$	188·11	18·811 g	0·18811 g

Es handelt sich hier nur um die Bestimmung von Weinsteinmengen, die aus Analysen hervorgegangen sind, worin der Weinstein als das Maass von Kali oder von Weinsäure gewonnen wurde. Man kann den Weinstein weniger gut wägen, wenn er sich auf einem Filtrum befindet, und wegen seines natürlichen Wassergehaltes kann man ihn nicht kräftig austrocknen. Das Lufttrockenmachen ist lange dauernd und unsicher.

Eine solche gewonnene Weinsteinmenge bringt man sammt dem Filtrum in ein Porzellan-Kochpfännchen mit Stiel, setzt blaue Lackmuslösung zu und erwärmt das Ganze; dann bringt man die Flüssigkeit unter die Bürette von Normalkali oder titrirtem Barytwasser und lässt einlaufen, bis das Roth in Violett und dann in Blau übergeht. Man setzt wieder auf die Flamme, wo sich gewöhnlich die rothe Farbe noch einigemal einstellt, und fährt so mit tropfenweisem Zusatz fort, bis nach Erhitzen zum Kochen das Blau stehen bleibt. Bei Barytwasser entsteht ein Niederschlag, der aber das Erkennen des Endes nicht hindert. Als Titresubstanz kann man reinen Weinstein in gleicher Weise anwenden, den man aus weinsaurem Kali-Natron, dem Seignettesalz, durch Versetzen mit gelöster Weinsäure dargestellt hat. Derselbe wird lufttrocken unter Glasstopfen aufbewahrt. Die Analyse der Weinsteinsorten wird im angewandten Theil behandelt.

Digitized by Google

Doppelt weinsaures Natron.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
56. Doppelt weinsaures Natron .	$2(C_4H_2O_5), NaO + 3HO$	190	19 g	0·19 g

4 g doppelt weinsaures Natron erforderten 21 cbcm Normalkali. $21 \times 0{\cdot}19$ geben 3·99 g statt 4 g. Umgekehrt bestimmt man das Atomgewicht aus dieser Analyse. Womit muss man 21 multipliciren, um 4 g zu erhalten? $21\,x = 4$; $x = {}^4/_{21} = 0{\cdot}1904$, also das Atom = 190·4 statt 190.

Zitronensäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
57. Wasserleere Zitronensäure . .	$C_4H_2O_4$	58	5·8 g	0·058 g
58. Krystallisirte Zitronensäure . .	$C_4H_2O_4 + 1{}^1/_3 HO$	70	7·0	0·007

Die krystallisirte käufliche Zitronensäure hat die Formel $3\,C_4H_2O_4 + 4\,HO$ oder $C_4H_2O_4 + 1{}^1/_3\,HO$ und das Atomgewicht 70.

2 g derselben erforderten 28·8 cbcm Normalkali. Dies gibt 2·016 g Säure.

2 g derselben mit Kampecheholztinctur forderten 29 cbcm; dies gibt 2·03 g statt 2 g.

Digitized by Google

Bernsteinsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
59. Wasserleere Bernsteinsäure .	$C_4 H_2 O_3$	50	5 g	0·050 g
60. Krystallisirte Bernsteinsäure .	$C_4 H_2 O_3$, HO	59	5·9	0·059

2 g krystallisirte Bernsteinsäure erforderten an gebrauchter Barytlösung auf Normal reducirt 34 cbcm × 0·059 = **2·006** g.

Salicylsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
61. Wasserleere Salicylsäure . . .	$C_{14} H_5 O_5$	129	12·9 g	0·129 g
62. Krystallisirte Salicylsäure . . .	$C_{14} H_5 O_5$, HO	138	13·8	0·138

1 g krystallisirte Salicylsäure erforderte an Barytwasser auf Normal reducirt 7·25 cbcm; diese × 0·138 geben **1·0005** g Salicylsäurehydrat. Oder man sucht das Atomgewicht der Salicylsäure, wenn 1 g derselben 7·25 cbcm Normal-Alkali gesättigt hat. So ist $7{\cdot}25\ x = 1$ g; also $x = \frac{1}{7{\cdot}25} = 0{\cdot}138$. Dies ist bei Normalflüssigkeiten der tausendste Theil vom Atomgewicht; also dieses selbst 138.

Digitized by Google

Die Karbolsäure ist gar keine Säure, da sie mit Alkali nicht einmal ihren Geruch verliert und kann nicht acidimetrisch gemessen werden.

Oxalsäure und Kleesalz *(Oxalium)*.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
63. Wasserleere Oxalsäure . . .	C_2O_3	36	3·6 g	0·036 g
64. Krystallisirte Oxalsäure . . .	C_2O_3+3HO	63	6·3	0·063
65. Kleesalz	$KO+2C_2O_3+3aq.$	146·11	14·611	0·14611
66. Vierfach oxalsaures Kali . .	$KO+4C_2O_3+3aq.$	218·11	21·811	0·21811

Es bedarf keines Beleges, dass man freie Oxalsäure mit Normalkali messen könne, da dieses auf jene gestellt ist.

Gebundenes Kali als Weinstein bestimmt.

1 cbcm Normalkali = 0·04711 g Kali.

Die Methode gründet sich auf die Ausscheidung des Kalis als Weinstein und Messen desselben durch normales Alkali oder Baryt. Die ganze Sorge geht auf die richtige Ausscheidung des Weinsteins.

Wenn das zu bestimmende Kali in einer neutralen Verbindung ist, so dürfen keine Erden und Metalloxyde dabei sein, eine Bedingung, die gewöhnlich schon von selbst eintritt. Sollte es nicht der Fall sein, so fällt man mit kohlensaurem Natron, kocht, filtrirt und sättigt das überschüssige kohlensaure Natron mit Salzsäure, wobei man Lackmustinctur

Digitized by Google

zu Hülfe nimmt. Ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure oder kohlensaurem Natron schadet nicht.

Das gewogene Kalisalz wird in einer Porzellanschale in Wasser gelöst, dann setzt man ihm eine etwas überschüssige Menge doppelt weinsaures Natron zu, und dampft im Wasserbade zur Trockne ein, oder man zerreibt beide Salze in einer Porzellanschale, durchfeuchtet sie mit etwas Wasser, zerreibt noch mehr, und trocknet im Wasserbade ein.

Alle neutralen Kalisalze setzen sich mit doppelt weinsaurem Natron in Weinstein und ein lösliches Natronsalz um. Freie Mineralsäure ist deshalb zu vermeiden, weil sie lösend auf Weinstein wirkt, und kohlensaure Alkalien sind zu vermeiden, weil sie einen Theil des doppelt weinsauren Natrons sättigen, wodurch man über die vorhandene Menge der freien Weinsäure im Unklaren bleibt. Das doppelt weinsaure Natron mit 2 At. Wasser hat das Atomgewicht 190, und da das reinste neutrale Kalisalz mit dem grössten Kaligehalt Chlorkalium ist, mit dem Atomgewicht 74·57, so sind 3 Theile doppelt weinsaures Natron auf 1 Theil Kalisalz in jedem Falle hinreichend. Hat man schwefelsaures Kali oder eine Verbindung, die entschieden noch Natron enthält, so reicht man mit kleineren Mengen doppelt weinsauren Natrons aus.

Es kommt nun darauf an, den Ueberschuss dieses Salzes wegzuschaffen. Dies geschieht durch Auswaschen mit einer kalt gesättigten Weinsteinlösung. Man bereitet diese Lösung mit kalkfreiem Weinstein und mit destillirtem Wasser durch Schütteln in einer Stöpselflasche, in welcher Lösung sich der Weinstein leicht absetzt. Die Lösung ist dem Schimmeln unterworfen, was dann beim Gebrauche eine Filtration nothwendig machen würde, wenn nicht in dem Zusatze einer kleinen Menge weingeistiger Salicylsäurelösung ein vortreffliches Mittel gefunden wäre, diese Lösung unbestimmt lange halthar zu machen. Die früher empfohlenen Antiseptica, Pfefferminzöl, Kampher, Chinin und Karbolsäure, haben keinen Erfolg gehabt. Man bewahrt sie im Sommer im Keller. Die Flasche enthält immer einen Ueberschuss von Weinstein.

In dieser Lösung lösen sich alle Salze wie in reinem Wasser, nur der Weinstein nicht, und man hat also darin ein Mittel, die übrigen Salze zu entfernen.

Die getrocknete Salzmasse lasse man vollständig erkalten, und zerreibe sie in der Schale mit Weinsteinlösung zu einem Brei, spült diesen auf ein kleines Filtrum und wäscht mit Weinsteinlösung aus, wobei man den Trichter mit einer Glastafel bedeckt hält, um Verdunstung zu verhüten.

Die vollständige Entfernung des überschüssigen doppelt weinsauren Natrons erkennt man an folgenden Zeichen.

Man pipettirt 10 cbcm Weinsteinlösung ab, versetzt sie mit Lackmus und titrirt sie mit einzelnen Tropfen Normalkali blau. Man braucht 6 bis 8 Tropfen Normalkali auf 10 cbcm Weinsteinlösung. Von der zuerst ablaufenden Flüssigkeit pipettire man ebenfalls 10 cbcm in ein Glas und titrire sie mit Normalkali blau.

Digitized by Google

Gebraucht man zuerst mehr als 6 bis 8 Tropfen, etwa 25 bis 30, so hat man hieran ein Zeichen, dass eine genügende und überschüssige Menge doppelt weinsaures Natron vorhanden war. Gebraucht man aber gleich im Anfang nur 6 bis 8 Tropfen, so ist der Versuch zweifelhaft, indem nun blos Weinstein vorhanden ist. Man kann den Versuch wieder in Ordnung bringen, wenn man alle Flüssigkeit mit gepulvertem doppelt weinsaurem Natron versetzt, einige Zeit bedeckt stehen lässt und dann wieder auf dasselbe Filtrum bringt, bis die ablaufende Flüssigkeit mehr als blos 6 bis 8 Tropfen Normalkali zur blauen Farbe gebraucht. Wenn man die filtrirte Flüssigkeit jedesmal weggiesst, so sieht man an der abnehmenden Zahl der Tropfen, dass man sich dem Auswaschen des doppelt weinsauren Natrons nähert, und wenn zuletzt 10 cbcm Waschwasser eben so viel Nosmalkali erfordern, als die reine Weinsteinlösung, so ist das Auswaschen beendigt.

Man bringt jetzt das Filtrum mit dem Weinstein in ein Becherglas, setzt Lackmustinctur zu und erwärmt bis zum Kochen, damit sich der Weinstein grösstentheils löse. Jetzt lässt man Normalkali zufliessen, bis die blaue Farbe stehen bleibt. Jeder cbcm ist gleich $\frac{1}{1000}$ At. Kali oder Kalisalz.

1 g Chlorkalium in dieser Weise in Weinstein umgesetzt, erforderte 13·4 cbcm Normalkali. Das Atom des Chlorkaliums ist 74·57, also haben wir erhalten $13{\cdot}4 \times 0{\cdot}07457 = 0{\cdot}999238$ g Chlorkalium statt 1 g; oder auf Kali berechnet $13{\cdot}4 \times 0{\cdot}04711 = 0{\cdot}6313$ Kali; berechnet 0·632 g.

2 g Chlorkalium in Weinstein verwandelt, erforderten 26·8 cbcm Normalnatron. Dies gibt 1·9985 g Chlorkalium statt 2 g, und 1·2626 g Kali statt 1·264 g.

2 g einfach schwefelsaures Kali in einer zweiten Operation behandelt gaben 2·0002 g schwefelsaures Kali, und als zu einer gleichen Menge die Hälfte Kochsalz gesetzt wurde, kam dasselbe Resultat heraus.

Man kann bei diesen Versuchen Normalnatron dem Kali vorziehen, weil unter Umständen die Flüssigkeiten zu dem Versuche zurückgebracht werden müssen, wo dann ein Gehalt an Kali hinderlich wäre.

Das Filtrum ist allerdings mit Weinsteinlösung benetzt, allein seine Wirkung ist höchst unbedeutend. Ein Filtrum von 115 mm Durchmesser mit Weinsteinlösung benetzt und bedeckt ablaufen gelassen, wurde bei Zusatz von Lackmus durch 1 Tropfen Normalkali gebläuet.

Der Weinstein hat vor vielen anderen Salzen die Eigenschaft der Ueberschmelzung, d. h. in Flüssigkeiten, in denen er ihrer Temperatur nach nicht gelöst bleiben kann, lange gelöst zu bleiben und sich erst sehr langsam abzusetzen. Seine erste Absetzung in den Weinfässern, die Jahre lang dauert, gibt davon das schönste Beispiel. Aus diesem Grunde haben andere Methoden der Fällung immer zu geringe Resultate gegeben. Wenn man eine mit doppelt weinsaurem Natron gesättigte Lösung auch

Digitized by Google

noch ferner mit Weinstein sättigt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche mit neutralen Kalisalzen sogleich starke Niederschläge von Weinstein bildet. Da aber wegen der Schwerlöslichkeit des doppelt weinsauren Natrons viel Wasser vorhanden ist, so setzt sich der Weinstein trotzdem, dass alle Flüssigkeiten damit gesättigt sind, dennoch nicht sogleich ab, und man erhält durch Titriren des Niederschlags zu schwache Resultate.

Es wurde ferner versucht, den abgesetzten Weinstein durch seine Höhe in einer Glasröhre zu bestimmen. Auch dies Verfahren gab keine vergleichbare Zahlen. Es muss hier nothwendig das doppelt weinsaure Natron ebenfalls in gesättigter Lösung angewendet werden, und es tritt wieder der Fall der langsamen Ausscheidung ein.

Ist das Kali in einer alkalischen Verbindung, so ist die Operation noch viel einfacher. Die alkalimetrische Operation genügt hierbei allein nicht, weil noch kohlensaures Natron vorhanden ist, was ebenfalls alkalimetrisch wirkt, und dennoch nicht gemessen werden soll. Dem Salpeterfabrikanten ist es mehr um das Kali als um das Natron zu thun. In diesem Falle bringe man die gewogene Probe in Lösung und sättige sie aus einem tarirten Glase mit gepulverter Weinsteinsäure unter Zuziehung von Lackmuspapier. Ist die Flüssigkeit aber genau gesättigt, so wäge man die verbrauchte Weinsteinsäure ab, und nehme dann noch eine gleiche Menge aus dem Glase und füge es der Probe zu. Dadurch sind Kali und Natron in doppelt weinsteinsaure Salze verwandelt. Man dampft zur Trockne ein, und zieht das Salzgemenge, wie oben, durch kaltgesättigte Weinsteinlösung aus, wodurch nur Weinstein übrig bleibt, der acidimetrisch gemessen wird.

Bolley[1]) hat diese Methode unter seiner Leitung prüfen lassen und gefunden, dass die Resultate genauer werden bei vermehrtem Zusatz von doppelt weinsaurem Natron. Er leitet dies davon ab, dass Weinstein in Wasser und Natronsalpeterlösung leichter auflöslich ist, als in doppelt weinsaurem Natron, weil eine gesättigte Weinsteinlösung mit einer gesättigten Lösung doppelt weinsauren Natrons einen Niederschlag von Weinstein erzeugt. Er sieht es als eine Schwierigkeit an, das anhängende Natronbitartrat aus dem Niederschlag zu entfernen, erwähnt aber nicht, dass dies in meiner Methode durch eine kaltgesättigte Weinsteinlösung bereits geschehen ist. Es ist ferner nicht mitgetheilt, in welcher Weise die Kalibestimmung aus dem Weinstein geschehen solle, denn wenn man den gefällten Weinstein, wie bei ihm geschah, durch Glühen, Verwandeln in Chlorkalium und Bestimmung dieses als metallisches Platin aus dem Kaliumplatinchlorid bestimmen wollte, so konnte man diesen Weg mit dem angewandten Salpeter selbst einschlagen, ohne den ge-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 103, 495; Zeitschr. des österr. Apothekervereins 1868, 354.

Digitized by Google

nommenen Umweg. Ich hatte für den Weinstein die alkalimetrische Probe vorgeschlagen.

Ueber die Bestimmung des Kalis als Weinstein ist von Theodor Becker in Dingler's polyt. Journal (Bd. 183, 40) eine Mittheilung gemacht, worin derselbe diese Methode als von Nöllner zuerst angegeben und mit wenigen Veränderungen in das Titrirbuch von mir aufgenommen bezeichnet. Ich belege das Datum meiner Bekanntmachung durch das Citat der Annalen der Pharmacie und Chemie Bd. 119, Seite 123 aus dem Jahre 1861. Die früheren Bände dieser Annalen enthalten Arbeiten von Nöllner, aber keine über den vorliegenden Gegenstand. So lange mir nicht die frühere Mittheilung von Nöllner vorliegt, muss ich diese Angabe von Becker für irrthümlich halten. Seit der letzten Auflage von 1874 ist auf diese Bemerkung keine Reclamation erfolgt.

Eine abgekürzte Methode rührt von Dr. Frank her. Er löst das zu untersuchende Kalisalz, meistens Chlorkalium, in der genügenden Menge gesättigter Weinsteinlösung, fügt dann eine Lösung von doppelt weinsaurem Natron in gesättigter Weinsteinlösung hinzu, lässt verschlossen abkühlen, um die Ausscheidung des Weinsteins zu befördern, zieht die überstehende Flüssigkeit mit Aspiration ab, und titrirt den ausgeschiedenen Weinstein mit normaler Kalilösung. Da sich der Weinstein erst in längerer Zeit absetzt, so wird wohl ein Stehen über Nacht angezeigt sein. Das Abziehen der Flüssigkeit verrichtet Frank mit einer kleinen Saugpumpe. Ebenso sicher und viel bequemer geschieht es durch einen gläsernen Heber, dessen Ausflussende mit einem Quetschhahn versehen ist; durch vorsichtiges Oeffnen kann man der Flüssigkeit jede Bewegung geben, so dass kein Theil des Niederschlags mit aufgesogen wird. Auch liesse sich der Niederschlag auf einem Filtrum sammeln, und nach dem Abfliessen mit einer kleinen Centrifugalmaschine (Fig. 87, a. f. S.) trocken schwingen und dann sogleich titriren. Das Bedürfniss einer abgekürzten Methode zur annähernden Bestimmung des Kalis bei der Stassfurter Kaliindustrie hat zu diesem Verfahren geführt, bei welchem die von mir vorgeschlagene Eindampfung zur Trockne und Auswaschung mit Weinsteinlösung auf dem Filtrum umgangen wird. Auch in der abgekürzten Methode war der Weinstein mehreremal mit gesättigter Weinsteinlösung ausgewaschen worden, die Trennung der Flüssigkeit aber durch Wegsaugen statt durch Filtriren bewirkt worden.

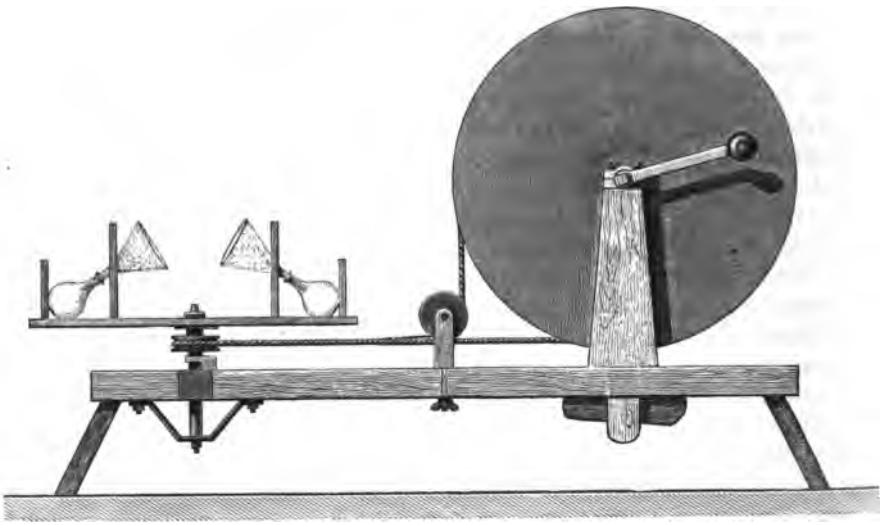
Die Methode lässt sich auch in der Art ausführen, dass man das Chlorkalium, fein gepulvert und abgewogen, unmittelbar in einer genügenden Menge der Lösung von saurem weinsauren Natron in gesättigter Weinsteinlösung abschüttelt, absetzen lässt und eine Nacht stehen lässt. Alsdann wird die Flüssigkeit abgezogen, mehreremal mit Weinsteinlösung ausgewaschen und dann heiss mit Normalkali und Lackmus titrirt.

1·962 g Chlorkalium so behandelt, erforderten 25·9 cbcm Normalkali; dies mit 0·0746 ($^1/_{1000}$ At. Chlorkalium) multiplicirt gibt 1·932 Chlorkalium statt 1·962 g. 2 g reines schwefelsaures Kali, fein zerrieben

Digitized by Google

und mit doppelt weinsaurem Natron in einem Stöpselglase öfter geschüttelt, dann mit Weinsteinlösung abgewaschen, erforderten 23 cbcm Normalkali $= 23 \times 0{\cdot}0871 = 2{\cdot}0033$ g schwefelsaures Kali statt 2 g.

Fig. 87.



Centrifugalmaschine.

Die Menge der zuzusetzenden weinsauren Natronlösung kann man für jedes Kalisalz vorher berechnen, indem man 10 cbcm der weinsauren Natronlösung mit Normalkali titrirt. Sie muss dann etwas mehr betragen, als der aus dem Kalisalz möglicher Weise entstehende Weinstein, selbst wenn das Kalisalz chemisch rein wäre. 2 g Chlorkalium würden im höchsten Falle $\frac{2}{0{\cdot}0746} = 26{\cdot}8$ cbcm Normalkali erfordern. Man muss also wenigstens so viel der sauren weinsauren Natronlösung zusetzen, dass sie 26·8 bis 27 cbcm Normalkali sättigen, welches man einfür allemal für die vorhandene Lösung durch obigen Probeversuch feststellt.

Digitized by Google

Gebundenes Kali und Natron als Kieselfluorkalium und -Natrium bestimmt.

1 cbcm Normalkali = 0·01955 g Kalium = 0·02355 g Kali.

Die beiden Verbindungen Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium besitzen eine entschieden saure Reaction, worauf Stolba[1]) ein Verfahren gründet, dieselben maassanalytisch zu bestimmen. Die Doppelfluoride sind schwerlöslich, die Verbindung des Kaliums mehr als jene des Natriums. Dagegen sind sie unlöslich in Weingeist, und müssen dadurch ausgeschieden werden. Kali und Natron können dadurch aus jeder löslichen Verbindung ausgeschieden, aber nicht von einander getrennt werden.

Man beginnt mit Bereitung des Kieselfluorwasserstoffs, indem man feingepulverten Flussspath mit Glaspulver innig mengt, und in einem kleinen gläsernen Kolben, der mit einer doppelt gebogenen Glasröhre versehen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Sand eignet sich nicht so gut als Glaspulver, weil er krystallinisch ist, und von Fluorwasserstoff nur schwach angegriffen wird. Wohl aber wird zerstossener Feuerstein oder Quarz, den man vorher in einem Töpferofen der stärksten Hitze ausgesetzt hat, leicht angegriffen. Glaspulver hebt aber alle diese Schwierigkeiten auf. Die anzuwendende Glasröhre soll nicht zu enge sein und 8 bis 10 mm im Durchmesser haben.

Die Kieselflusssäure hat die Zusammensetzung $HFl, SiFl_2$, und ist in Wasser löslich. Beim Zusammenbringen mit einem Kalisalz tauscht sich das Atom Wasserstoff gegen ein Atom Kalium aus, und es entsteht die Verbindung $KFl, SiFl_2$, welche sich wegen ihrer grösseren Schwerlöslichkeit ausscheidet. In dieser Verbindung ist das Fluorkalium neutral, aber das Fluorsilicium reagirt sauer, und erfordert zu seiner Zersetzung 2 At. einer Base, woraus dann 2 fernere Atome einer neutralen Fluorverbindung und 1 At. Kieselerde entsteht, nach der Gleichung:

$$KFl, SiFl_2 + 2KO = KFl, 2KFl + SiO_2.$$

Die Neutralität entsteht also, weil an die Stelle von 1 At. Silicium 2 At. Kalium treten, und das Silicium, welches mit Fluor sauer reagirt, mit Sauerstoff als Kieselerde keine Reaction hat. Von den 3 At. Fluorkalium, welche entstehen, war nur eins in der zu untersuchenden Verbindung und die beiden anderen sind in der Messflüssigkeit hinzugebracht worden. Man hat also nur die Hälfte der Cubikcentimeter mit dem vollen Atomgewichte oder die ganze Zahl der Cubikcentimeter mit dem halben Atomgewichte anzuwenden. 1 cbcm Normalkali repräsentirt also

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 298.

Digitized by Google

$\frac{0{\cdot}03911}{2} = 0{\cdot}01955$ g Kalium und $\frac{0{\cdot}04711}{2} = 0{\cdot}02355$ g Kali, ebenso 0·0115 g Natrium und 0·0155 g Natron.

Dieser Umstand vermehrt offenbar die Genauigkeit der Bestimmung, dass man eine doppelt so grosse Menge Messflüssigkeit anzuwenden hat.

Das Verfahren ist also folgendes:

Man löse das gewogene Kalisalz in einer möglichst kleinen Menge Wasser auf, setze eine genügende Menge Kieselflusssäure hinzu, bewirke die vollständige Zersetzung durch Erwärmen, und füge dann ein gleiches Volum 90procentigen Weingeist hinzu, vermische tüchtig, und lasse bedeckt absetzen. Der anfangs kaum sichtbare Niederschlag sammelt sich als eine durchsichtige krystallinische Masse auf dem Boden. Man sammelt ihn auf einem gut durchlassenden Filtrum, spült die Wände des Gefässes mit einem Gemenge von gleichviel Weingeist und Wasser nach und wäscht mit demselben Gemenge vollständig aus, bis die abfallenden Tropfen nicht mehr auf Lackmuspapier wirken. Das Filtrum bringt man sammt Inhalt in eine Porzellanschale, fügt Lackmustinctur hinzu, und titrirt mit Normal-Aetzkali auf Blau. Da sich das Kieselfluorkalium schwer löst, so springt die blaue Farbe noch öfter zurück, so lange von der Verbindung noch etwas ungelöst am Boden liegt, ähnlich wie beim Titriren von Weinstein. Sie muss also zuletzt dauernd stehen bleiben. Die ausgeschiedene Kieselerde verhindert nicht das genaue Erkennen des Endes.

Stolba hat eine grosse Anzahl Kalibestimmungen in reinen Salzen gemacht, um die Methode zu prüfen, und die Resultate sind sehr befriedigend. Dahin gehören Kaliumplatinchlorid, Chlorkalium, chlorsaures Kali, doppelt chromsaures Kali, Weinstein, Blutlaugensalz, neutrales oxalsaures, salpetersaures, schwefelsaures Kali. In soweit sind die Resultate ganz gut, obgleich man bei vielen dieser Salze, wenn man sicher ist, dass nur Kali vorhanden ist, auch auf andere und einfachere Weise verfahren kann. Der grösste Mangel der Methode besteht darin, dass man auch nothwendig das Natron mit bestimmt, weil das Kieselfluornatrium ebenfalls von Weingeist niedergeschlagen wird. Sie hat also einen entschiedenen Nachtheil gegen die Kalibestimmung mit Chlorplatin oder mit doppelt weinsaurem Natron, da diese das Kali allein fällen. Nun ist aber der Fall, dass Kali und Natron zusammen vorkommen, der allerhäufigste, wie bei Chlorkalium, Salpeter, Pottasche, Basalten, Feldspathen, Phonolithen, Zeolithen, Aschen, Kalidüngmittel und ähnlichen, wo gerade eine leichte und gute Kalibestimmung wünschenswerth wäre. Die Vorschläge Stolba's, eine indirecte Analyse einzuleiten, können nicht Platz greifen, weil man entweder nicht wissen kann, ob Kali und Natron allein vorhanden sind, oder weil man die Summe derselben nicht kennen kann. Ist nur eine Säure vorhanden, wie Chlor oder Schwefelsäure, und steht es fest, dass nur Kali und Natron vorliegen, so kann man auch durch die Chlorbestimmung oder die Fällung der Schwefelsäure eine indirecte

Digitized by Google

Analyse einleiten. Will man das Kali allein durch Platin ausscheiden und nachher im Rest das Natron durch Kieselflusssäure, so ist der Nutzen der Methode zu beschränkt.

Die indirecte Analyse ist aber unter allen Methoden die schlechteste, weil sie die Fehler multiplicirt und aus kleinen Differenzen grosse Resultate herausrechnet.

Es ist somit von der gut ausgesonnenen und durchgeführten Methode wenig Anwendung zu erwarten.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Borsäure.

Nach Marignac[1]). Es dürfen keine anderen Basen als Alkalien vorhanden sein, was man durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron erreicht, indem alle borsauren Verbindungen davon zersetzt werden. Man neutralisirt mit Salzsäure das kohlensaure Natron, setzt Chlormagnesium und soviel Salmiak hinzu, dass kein Niederschlag entsteht, oder dass derselbe beim Erwärmen bald wieder verschwindet. Das Abdampfen muss, wenigstens gegen Ende, in einer Platinschale vorgenommen werden. Nach dem Austrocknen erhitzt man zum Rothglühen, behandelt den Rest mit siedendem Wasser, sammelt den unlöslichen Rückstand auf einem Filtrum und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, bis das ablaufende Wasser Silberlösung nicht mehr trübt. Der erste Rückstand enthält den grössten Theil der Borsäure in Form borsaurer Magnesia. Man dampft die Filtrate noch einmal unter Ammoniakzusatz ein und glüht und wäscht etwas aus. Die beiden Rückstände werden im offenen Tiegel stark und lange geglüht, um die geringen Mengen von Chlormagnesium, welche darin enthalten sein können, zu zerstören, dann bestimmt man sein Gewicht. Es wird nun die Magnesia alkalimetrisch bestimmt, da die Borsäure auf Lackmus nicht wie die Normalsäure wirkt. Man löst in gemessener Menge normaler Salzsäure, und misst mit Normalkali zurück. Man erhält so das Gewicht der Magnesia und durch Abzug das der Borsäure. Auch liesse sich die Magnesia als pyrophosphorsaure bestimmen, was aber umständlicher ist. Das Ganze bleibt immer eine Nothanalyse.

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 405.

Digitized by Google

Säuremessung im Harn.

Die alkalimetrische Säuremessung der natürlichen sauren Reaction des Harns hat ihre besonderen Schwierigkeiten. Wie wir durch Liebig's Untersuchungen wissen, ist es die Harnsäure, welche einen Theil der Phosphorsäure in Freiheit setzt, und obgleich selbst kaum sauer reagirend, dadurch eine entschieden saure Reaction hervorbringt. Gesunder Menschenharn röthet das Lackmuspapier ganz deutlich und ebenso auch die Lackmustinctur. Es gelingt jedoch nicht, durch allmäliges Zutröpfeln von Normalkali mit Bestimmtheit den Farbenwechsel zu erkennen, was wesentlich durch die natürliche Farbe des Harns verhindert wird. Es entsteht ein trüber Farbenton, in welchem die neu hinzufallenden Tropfen sich als eine entschieden tiefer gefärbte Stelle zu erkennen geben, und fährt man mit Zutröpfeln fort, bis die ganze Flüssigkeit diesen Farbenton angenommen hat, so hat man längst die Neutralität überschritten, und erhält eine rothes Lackmuspapier stark bläuende Flüssigkeit. Dasselbe findet bei Fernambuk und Kampechenholztinctur statt. Auch lässt sich Barytwasser nicht anwenden, weil das ausgeschiedene Ammoniak auf dem Kurkumapapier eine breite gebräunte Stelle macht, aber nicht den charakteristischen Kranz, der nur von freiem Baryt erzeugt wird. In der Flüssigkeit selbst kann man das Eintreten der Neutralität nicht so scharf erkennen, dass man nicht nach Beendigung der Operation eine bereits alkalische Flüssigkeit erzeugt hat. Bei allen gefärbten Flüssigkeiten muss man sich des Lackmuspapiers bedienen. Ein solches Papier wird aus einem nicht mit Chlor gebleichten weissen Schreibpapiere durch Ueberpinselung der einen Seite mit einem wässerigen Lackmusauszuge (1 zu 6 Wasser) dargestellt. Ungeleimtes Papier ist entschieden minder gut. Die Flüssigkeit zieht tief hinein, und man sieht doch nur die Wirkung auf der oberen Fläche. Ungeleimtes Papier nimmt schon durch die blosse Befeuchtung mit Wasser einen anderen Farbenton an.

Wenn das angewendete Papier Chlorbleiche hatte, so wird es nach dem Trocknen fleckig roth.

Das rothe Papier stellt man sich aus dem blauen durch Ueberpinselung mit einer schwachen Säure dar. Sehr zweckmässig ist es, über die blauen Bogen mit dem ausgedrückten sauren Pinsel an einem Lineal ganz gerade Striche zu ziehen, so dass eben so breite Streifen blau stehen bleiben, als der Pinsel roth streicht. Schneidet man nun einen rothen und blauen Streifen in der Mitte mit einer Scheere durch, so erhält man Streifen, die der Länge nach halb roth und halb blau sind. Diese geben in jeder Flüssigkeit sogleich eine bestimmte Anzeige.

Digitized by Google

Mit einem solchen Lackmuspapierstreifen prüfe man den Harn auf eine freie Säure. Man messe 50 oder 100 cbcm Harn ab, bringe sie in ein offenes Becherglas und tauche eine kleine Feder von einem Feldhuhn oder einem anderen Vogel hinein, sowohl zum Rühren, als um die Striche damit auf Papier zu ziehen. Man ziehe nun zuerst mit der abgestrichenen Feder einen Querstrich über beide Papiere, um die natürliche Reaction des Harns zu sehen. Das blaue wird sogleich roth werden und das rothe unverändert bleiben. Man lässt nun 4 bis 5 Tropfen Aetzkali hinein, rührt um, und streicht mit der Feder wiederum quer über die beiden Farben. Während man so von 4 zu 4 Tropfen weiter geht, bemerkt man die rothe Färbung allmälig schwächer werden und endlich ganz verschwinden. Man muss die Farbe gleich nach dem Streichen beurtheilen, da auch die bereits blau gebliebenen Striche nach dem Trocknen roth werden, bekanntlich wegen der im Harne enthaltenen Ammoniaksalze. Sobald der frische Strich mit der Feder blau ist und einige Sekunden so bleibt, höre man auf und lese ab. Die erhaltenen Zahlen geben nur den Säuregehalt im Aequivalent von Kali, aber nicht seiner Natur nach an. Allein dies ist bei pathologischen Untersuchungen, wo die saure Reaction des Harns ein Symptom ist, vollkommen genügend. Der Arzt beurtheilt das Ab- oder Zunehmen des Säuregehaltes in Folge eingeschlagener Diät, Bäder oder innerlicher arzneilicher Behandlung.

Nach dem Trocknen des Streifens sind alle Striche auf dem blauen Lackmuspapier entschieden roth geworden, und die letzten auf dem rothen Papier blau, so dass diese Flüssigkeit scheinbar beide Reactionen zugleich gegeben hat.

Essigäther.

(Ueberhaupt Aether organischer Säuren.)

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Normalkali ist gleich
67. Essigäther . .	$C_8H_8O_4$	88	8·8 g	0·088 g

Die zusammengesetzten Aether sind alle durch das Austreten von 1 At. Wasser entstanden, in welchem die Säure den Sauerstoff und der

Digitized by Google

Alkohol den Wasserstoff hergegeben hat. Ihre Formel ist in allen Fällen aus der wasserleeren Säure minus 1 At. Sauerstoff und aus dem Alkohol minus 1 At. Wasserstoff entstanden. Dadurch, dass die Säure Sauerstoff verloren hat, hat sie aufgehört sauer zu reagiren, und deswegen sind alle Aether von Haus aus neutral. Die beiden Reste lassen sich niemals trennen oder einzeln darstellen, dagegen kann durch Eintreten von 1 At. Wasser wiederum die Säure und der Alkohol entstehen. Diese Aufnahme von 1 At. Wasser wird hauptsächlich durch die Gegenwart alkalischer Körper veranlasst, indem diese die Rückbildung der Säure begünstigen. Von diesen Ansichten ausgehend, habe ich schon in der ersten Auflage dieses Werkes die Bestimmung des Essigäthers vorgetragen. Es kann hier allgemein ausgesprochen werden, dass alle Aether ohne Ausnahme nach demselben Prinzip zerlegt und bestimmt werden können.

Zur Zersetzung der Aether eignet sich am besten das titrirte und auf Normal oder Zehntel-Normal reducirte Barytwasser. Die Zersetzung geschieht niemals augenblicklich, sondern langsam und in längerer Zeit. Sie wird durch Verdünnnug und Erwärmung begünstigt und muss wegen der Flüchtigkeit vieler Aether und wegen der atmosphärischen Kohlensäure in gut verschlossenen Gefässen, Gläsern mit Glasstopfen, stattfinden.

Im Allgemeinen kann man rechnen, dass für jedes Gramm Aether 12 cbcm normales Alkali, oder reducirtes Barytwasser, ausreichen werden, um noch einen Ueberschuss von Baryt nach der Zersetzung zu haben, der dann nach Pettenkofer's Methode mit $^1/_{10}$ Oxalsäure zurückgemessen wird.

Zunächst hat man sich des guten Schlusses des zu gebrauchenden Glasgefässes zu versichern, da bei der angewandten Wärme im Innern Spannung und bei mangelhaftem Verschlusse Verlust entsteht. Den Aether wägt man, aus einer Pipette in das tarirte Glas einlaufend, genau aus, fügt die nöthige Menge Barytwasser hinzu, verstopft sogleich, und sichert den festen Sitz des Stopfens durch eine passende Vorrichtung, etwa wie sie später unter Jodometrie beschrieben wird. Das Gemenge lässt man erst eine Zeitlang stehen, dann setzt man das Glas in warmes Wasser und lässt darin erkalten.

Beim Oeffnen des Glases müssen zwei Erscheinungen vorhanden sein: 1) man darf den Geruch des Aethers nicht mehr wahrnehmen, und 2) die Flüssigkeit muss auf Kurkumapapier den braunen Fleck machen, also noch überschüssigen Baryt enthalten. Man ist dann sicher, dass der Aether zersetzt ist, und das Aequivalent desselben am Barytwasser gesättigt erscheint. Man bringt die Flüssigkeit unter die $^1/_{10}$ Oxalsäurebürette und misst den freien Baryt rückwärts durch Betupfen von Kurkumapapier. Hier der Verlauf einer ganzen Operation.

3 cbcm Essigäther wogen 2·667 g; dies gibt das specifische Gewicht $\frac{2{\cdot}667}{3} = 0{\cdot}889$. Sie erhielten 90 cbcm Barytwasser von dem Factor 0·345, welche also 31·05 cbcm Normal vorstellten. Nach zwei Stunden

Digitized by Google

wurde geöffnet, wobei aller Geruch verschwunden und die Barytreaction noch vorhanden war. Es wurden zur Sättigung des Baryts 71·4 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure = 7·14 Normal gebraucht. Es sind also 31·05 — 7·14 = 23·91 cbcm Normal gesättigt gewesen. Dies macht 23·91 × 0·088 = 2·10408 *g* reinen Essigäthers in 2·667 *g* des untersuchten, also 78·89 Procent.

Chloralhydrat.

$C_4HCl_3O_2 + 2HO = 165{\cdot}38.$

1 cbcm Normalalkali = 0·16538 *g* Chloralhydrat.

Das Chloralhydrat lässt sich noch leichter als der Essigäther durch Baryt zersetzen, und indem hieraus Ameisensäure und neutrales Chloroform entsteht, ist ein äquivalenter Theil der Alkalität des Barytwassers verschwunden. Die Zersetzung geschieht nach folgender Formel:

$$C_4HCl_3O_2 + BaO, HO = C_2HCl_3 + C_2HO_3, BaO.$$

Man bringt das gewogene Chloralhydrat in eine Flasche, löst es in Wasser, setzt einige Tropfen Lackmuslösung hinzu, um zu sehen, ob es freie Säure enthält, welche man mit einigen Tropfen Barytwasser abstumpft; darauf lässt man Barytwasser aus der Bürette zufliessen, für jedes Gramm Chloralhydrat 7 bis 8 cbcm Normal. Da nämlich 165·38 *g* = 1000 cbcm Normal sind, so kommen auf 1 *g* im Minimum $\frac{1000}{165{\cdot}38} = 6$ und ein Decimalbruch, so dass 7 genügen. Die Einwirkung muss in der Kälte geschehen, weil beim Erhitzen auch ein Theil Chloroform von dem überschüssigen Baryt zersetzt werden kann.

2 *g* Chloralhydrat in Wasser gelöst zeigten etwas Säure, welche mit einem Tropfen Barytwasser weggenommen wurden. Nun wurden 40 cbcm Barytwasser vom Factor 0·345, also 13·80 cbcm Normal, zugelassen, das Glas verschlossen und nach öfterem Umschütteln nach einer Stunde ausgemessen. Es wurden 16·2 cbcm $^1/_{10}$ Normal = 1·62 cbcm Normal verbraucht; es waren also 13·80 — 1·62 = 12·18 cbcm Normal gesättigt worden; diese mit 0·16538 multiplicirt, geben 2·014 *g* Chloralhydrat. Ich habe fast jedesmal einen kleinen Ueberschuss erhalten, vielleicht von einer beginnenden Zersetzung des Chloroforms selbst.

Digitized by Google

Säurebestimmung in gefärbten Flüssigkeiten.

(Essig, Holzessig, weisser Wein, rother Wein, Most etc.)

Die Farbenwandlung von Lackmus und Kochenille kann in gefärbten Flüssigkeiten nicht genau erkannt werden. Vielfach enthalten diese Flüssigkeiten Substanzen, welche selbst durch Sättigung der Säure eine Farbenwandlung erleiden. Ich habe deshalb versucht, diese sämmtlichen Analysen auf eine gemeinschaftliche Methode zurückzuführen, welche die grösste Bestimmtheit gestattet. Es ist dies die Pettenkofer'sche mit Barytwasser und Kurkumapapier.

Die Analyse ist nun sehr einfach.

Man sticht von der zu untersuchenden Flüssigkeit 10 cbcm mit einer Pipette heraus, fügt einige Tropfen Lackmus zu, und setzt dann volle 5 cbcm Pipetten Barytwasser hinzu, bis die Lackmusfarbe scharf in Blau umschlägt. Die letzte Pipette voll lässt man aber ganz einlaufen. Die Anzahl der Barytpipetten notirt man mit Kreidestrichen auf dem Tisch.

Die Flüssigkeit kommt nun unter die $^1/_{10}$ Oxalsäurebürette und wird bis zum Verschwinden des braunen Ringes auf dem Kurkumapapier ausgemessen. Die Barytpipetten werden mit ihrem Factor in $^1/_{10}$ Oxalsäure verwandelt, und davon die zuletzt verbrauchte Menge dieser Säure abgezogen. Der Rest ist der Werth der zu bestimmenden Säure.

Einige Beispiele werden dies am besten erläutern.

5 cbcm Barytwasser waren = 19·1 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure.

1) Weisser Wein. 10 cbcm desselben mit Lackmus versetzt wurden von 5 cbcm Barytwasser alkalisch, und es wurden 10·7 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure dagegen verbraucht. Das Barytwasser war = 19·1 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure, davon ab 10·7 lassen 8·4 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure als Maass der Weinsäure. Das Atomgewicht der krystallisirten Weinsäure ist 75, also 1 cbcm Zehntelflüssigkeit = 0·0075 g Weinsäure, folglich 8·4 cbcm = 0·0075 × 8·4 = 0·063 g Weinsäure in 10 cbcm Wein oder 6·3 per Mille.

2) Rother Wein. 10 cbcm dazu 5 cbcm Barytwasser, dagegen 11·8 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure. Also 19·1 — 11·8 = 7·3 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure 0·0075 × 7·3 = 0·05475 g = 5·475 per Mille kryst. Weinsäure.

3) Tafelessig. 10 cbcm desselben wurden erst durch die fünfte Pipette Barytwasser alkalisch; 5 × 19·1 = 95·5 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure; dagegen 12·5 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure; also waren gesättigt an Baryt 95·5 — 12·5 = 83 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure. Essigsäurehydrat = 60, also 1 cbcm $^1/_{10}$ Flüssigkeit = 0·0060 g Essigsäurehydrat; folglich 83 cbcm = 0·0060 × 83 = 0·498 g Essigsäurehydrat in 10 cbcm = 4·98 Proc. Essigsäure.

Digitized by Google

Die Resultate verschiedener Bestimmungen derselben Substanz sind sehr übereinstimmend, und differiren höchstens um 0·1 cbcm. Es lassen sich übrigens alle Säuren nach dieser Methode messen, und wenn man sie allgemeiner benutzen wollte, liessen sie sich noch viel bequemer zurichten. Man würde sich das Barytwasser der $^1/_{10}$ Oxalsäure gleich stellen und dasselbe in einer Bürette mit Ab- und Zufluss, die auch gegen Kohlensäurezutritt durch Natronkalkröhren geschützt wäre (S. 133), bereit halten. Es würde dann die abgewogene oder gemessene Säure mit Lackmus versetzt und aus der Barytbürette auf Blau titrirt, dann aber rückwärts mit der $^1/_{10}$ Oxalsäure auf Verschwinden des braunen Ringes auf Kurkumapapier gemessen werden. Die Cubikcentimeter des Barytwassers weniger jenen der $^1/_{10}$ Oxalsäure sind dann ohne Weiteres das Maass der zu bestimmenden Säure. Ganz besonders ist die Methode bei Essigsäure anzuwenden, da deren sogenannte neutrale Salze nicht neutral auf Lackmus wirken. Eine Analyse von officinellem *Acidum aceticum dilutum* ergab folgende Resultate: 1 cbcm *Acid. acetic. dilut.* wog 1·038 g; dies stimmt mit dem von der Pharmacopoe angegebenen specifischen Gewichte 1·038 überein; sie erhielten 3 Pipetten Barytwasser = 57·3 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure; dagegen 6·8 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure, also 57·3 — 6·8 = 50·5 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure; und diese mit 0·0060 multiplicirt geben 0·303 g Essigsäurehydrat in 1·038 g Essigsäure, also $\frac{100 \,.\, 0{\cdot}303}{1{\cdot}038}$ = 29·2 Proc. Eisessig. Die Pharmacopoe setzt 29 Proc.

Allgemeine Bestimmung gebundener Säuren in Erd- und Metalloxydsalzen.

Diese Bestimmung lässt sich ausführen, wenn die mit der Säure verbundene Basis durch reines oder kohlensaures Alkali vollkommen ausgefällt werden kann. Die alkalische Eigenschaft des normalen reinen oder kohlensauren Alkalis geht in einen in Wasser unlöslichen Körper über und verschwindet dadurch für die Reaction. Die Säure der gefällten Basis verbindet sich mit dem fällenden Alkali und sättigt dieses. Hat man nun einen Ueberschuss von Alkali angewendet, so bleibt nur noch dieser Ueberschuss im Filtrat zu bestimmen, um aus der Menge des gesättigten Alkalis die Säure bestimmt zu haben. Diese Methode rührt ursprünglich von Roucher her und ist in Schwarz's Anleitung zur Maassanalyse, 1853, S. 106 kurz beschrieben. Auch finden sich in der ersten Auflage dieses Werkes mehrfache Anwendungen dieser Methode; unter anderen ist im 2. Thle., S. 157, die Bestimmung der Schwefelsäure

Digitized by Google

im Gyps darauf begründet, und an dieser Stelle ist deutlich ausgesprochen, dass das kohlensaure Natron so viel an Alkalität verloren hat, als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht. Später haben Langer und Wawnikiewicz[1]) diese Methode als von Bunsen vorgeschlagen auf eine Anzahl Salze angewendet.

Das Verfahren ist im Allgemeinen folgendes:

Man löst das gewogene Salz in Wasser auf, und lässt aus einer Bürette reines oder kohlensaures Alkali, je nach der Natur der Basis, hinzu, bis eine deutliche alkalische Reaction eingetreten ist. Man filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, bis das ablaufende Waschwasser rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuet, und bestimmt nun den Ueberschuss des Alkalis mit einer titrirten Säure. Oder kürzer: man fällt das Salz in einer 300 cbcm Flasche mit überschüssigem Alkali, füllt bis an die Marke an, schüttelt um, lässt absetzen und zieht mit einer Pipette 100 cbcm klar heraus, in welchen man das Alkali bestimmt. Dies 3 mal genommen und vom ganzen Alkali abgezogen, gibt das Maass der Säure. Gewöhnlich macht man die Fällungen in der Siedhitze, um die Niederschläge zu verdichten und leichter zum Absetzen zu bringen. Bei Betrachtung der einzelnen Basen ergibt sich Folgendes zu bemerken.

1. Die Salze der fixen Alkalien bleiben ausgeschlossen, weil man ein Alkali nicht mit sich selbst fällen kann. Das Ammoniak kann weggekocht werden, und dies leistet genau dasselbe, was eine Filtration thut. Es wurde jedoch auch schon so der Säuregehalt des Salmiaks (1. Aufl. Thl. I, S. 66 und oben S. 111) bestimmt, wie von Langer und Wawnikiewicz (loc. cit. S. 235) die Säure des salpetersauren Ammoniaks, weshalb wir diesen Fall als erledigt hier übergehen können.

2. Die alkalischen Erden, Kalk, Strontian, Baryt, sind im reinen Zustande in Wasser löslich, können also nicht mit reinem, sondern mit kohlensaurem Alkali gefällt werden. Da die kalt gefällten kohlensauren Erden amorph und in Wasser etwas löslich sind, so müssen die Fällungen in der Siedhitze geschehen, besonders bei Kalk.

Bittererdesalze können von reinem und kohlensaurem Alkali gefällt werden; Kalialaun durch kohlensaures Alkali, da gefällte Thonerde in reinem Alkali löslich ist.

3. Von den Metallsalzen eignen sich folgende zur Bestimmung der Säure nach dieser Methode.

a. Zinkoxydsalze werden siedend, auch um die Bildung von basischen Verbindungen zu verhindern, mit einem Ueberschuss aus kohlensaurem Natron gekocht; reines Zinkoxyd ist in Kali auflöslich.

b. Kupferoxydsalze, siedend heiss, mit reinem Kali, wobei sich schwarzes wasserleeres Kupferoxyd bildet.

c. Silberoxydsalze werden durch ätzendes Kali zersetzt, sogar Chlorsilber; letzteres aber nicht durch kohlensaures Alkali.

---

[1]) Liebig's Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 230 (Februar 1861).

Digitized by Google

d. Wismuthoxydsalze kochend durch kohlensaures Natron. Es muss eine halbe Stunde gekocht werden (Langer und Wawnikiewicz l. c. S. 235).
e. Nickel- und Kobaltsalze mit reinem Natron.
f. Bleioxydsalze, auch schwefelsaures und Chlorblei, mit kohlensaurem Natron.
g. Eisenoxydul und Oxydsalze mit reinem und kohlensaurem Alkali in der Siedhitze.
h. Quecksilberchlorid und Chlorür, sowie andere Salze mit reinem Alkali.
i. Manganoxydulsalze kochend mit kohlensaurem Natron.
k. Chromoxydsalze werden durch Kochen mit reinem Kali vollständig zersetzt. In einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron löst sich etwas Chromoxyd auf (H. Rose).

Ohne Zweifel können noch viele andere Salze hierhin gezogen werden, und es ist noch hinzuzufügen, dass, wenn man die Reinheit der Verbindung anderweitig festgestellt hat, in dieser Analyse auch eine Bestimmung der Basis enthalten ist.

Ein anderes allgemeines Verfahren zur Bestimmung der Säuren in Metallsalzen, die durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, ist von Walcott Gibbs[1]) auf diese Zersetzung gegründet worden. Die Säure darf nicht flüchtig sein und auch nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Behandelt man die Lösung eines solchen Salzes in der Weise mit überschüssigem Schwefelwasserstoff, so fällt ein unlösliches Schwefelmetall heraus und die Säure wird frei. Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und Trennung der Flüssigkeit durch Filtration von dem Niederschlag wird die freie Säure acidimetrisch mit halb normalem Ammoniak oder mit irgend einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Titer ausgemessen. Sollte die Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden, wie Salpetersäure, oder zu flüchtig sein, wie Essigsäure, so fügt der Erfinder ein neutrales pflanzensaures Salz von nicht flüchtiger Säure hinzu, welches die Säure bindet, und die äquivalente Menge der nicht flüchtigen Säure in Freiheit setzt. Er hat dazu das weinsaure Kali-Natron (*Tartarus natronatus, Sel de Rochelle*) vorgeschlagen, wobei freilich durch Verdünnung dafür gesorgt sein muss, dass sich kein Weinstein ausscheidet. Diese Methode ist sehr umständlich und wegen des Schwefelwasserstoffs unangenehm, deshalb mit der oben beschriebenen kaum zu vergleichen, selbst nicht in Betreff der Genauigkeit, da viel mehr Veranlassungen zu Fehlern im Wege liegen.

[1]) Sillimann's Americ. Journal (11) Bd. 44, S. 207; Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 7, 94.

Digitized by Google

Atomgewichtsbestimmungen durch Titrirung.

Wenn man mit dem richtigen Atomgewicht die Mengen einer Säure bestimmen kann, so muss man auch umgekehrt, wenn man die Menge kennt, das Atomgewicht finden können, welches bei normalen Flüssigkeiten das Tausendfache des für einen Cubikcentimeter gefundenen Gewichtes beträgt. Man bedarf dazu eine normale alkalische Flüssigkeit, oder ein Barytwasser, welches auf eine richtige Säure, Oxalsäurehydrat, gestellt ist. Der ganze Verlauf der Untersuchung wird aus dem Folgenden erhellen.

Es wird eben ein Barytwasser gemischt und in dem Apparate (Fig. 84, S. 133) eingefüllt. Es wurden 1·26 g Oxalsäure, mit 3 At. Wasser, abgewogen und mit dem Barytwasser und Lackmus auf blau gemessen. Es wurden 58·6 cbcm verbraucht. Diese 1·26 g Oxalsäure stellen aber im System $\frac{1{\cdot}26 \,.\, 1000}{63} = 20$ cbcm vor; wir haben also zur Reduction auf Normal, nach dem Ansatz:

$$58{\cdot}6\ x = 20$$

den Factor des Barytwassers

$$x = \frac{20}{58{\cdot}6} = 0{\cdot}341$$

gefunden.

Es soll nun das Atomgewicht einer Säure, z. B. der Salicylsäure, gefunden werden. Von schöner Dresdener Salicylsäure wurde 1 g abgewogen und mit dem Barytwasser auf blau titrirt. Es wurden 21·1 cbcm verbraucht; diese mit 0·341 multiplicirt geben 7·195 cbcm Normal. Der Werth eines Cubikcentimeters in Salicylsäure geht aus der Gleichung hervor:

$$7{\cdot}195\ x = 1,$$

wonach

$$x = \frac{1}{7{\cdot}195} = 0{\cdot}1389,$$

und danach wäre das Atomgewicht = 138·9.

Bei einem zweiten Versuch wurde auf 1 g Salicylsäure 21·2 cbcm Baryt verbraucht = 7·2292 Normal und hieraus ergibt sich das Atomgewicht 138·3. Die Salicylsäure ist aus 1 At. Karbolsäure ($C_{12}H_6O_2$) und 2 At. Kohlensäure (C_2O_4) entstanden, hat also als einfaches Hydrat die Formel $C_{14}H_5O_5,HO$, indem die Bestandtheile eines Atoms Wasser ausgetreten und als Hydratwasser aufgenommen sind. Danach ist das Atomgewicht = 138.

Digitized by Google

Bekanntlich wird die Formel der organischen Körper aus den Resultaten der Verbrennungsanalyse abgeleitet, und die Grösse des Atomgewichtes aus der Bestimmung der Sättigungskapacität, nach Berzelius aus der Analyse der Blei- oder Silberverbindung; diese dient dann zur Feststellung des Multiplums der aus der Verbrennung abgeleiteten Formel.

2 g Weinsäure erforderten 78·4 cbcm Baryt = 26·7344 cbcm Normal und diese geben das Atomgewicht 74·8 statt 75.

2·267 g Zitronensäure erforderten 94 cbcm Barytwasser = 37·054 cbcm Normal, und dies gibt das Atomgewicht $= \frac{1000 \cdot 2{\cdot}267}{32{\cdot}054} = 70{\cdot}72$ statt 70.

Dass die gewonnenen Zahlen nicht genauer stimmen, liegt daran, dass die Hydrate die unsichersten Verbindungen der Säuren sind, weil man sie nicht trocknen kann, und das, was man lufttrocken nennt, etwas sehr unbestimmtes ist, während man die Blei- und Silbersalze scharf trocknen kann. Es handelt sich übrigens nur darum, ob 1 Atom Wasser oder mehrere vorhanden sind, und darüber lässt die Bestimmung doch keinen Zweifel.

Digitized by Google

Dritter Abschnitt.

Oxydations- und Reductionsanalysen.

(Oxydometrie.)

Allgemeines.

Die Oxydations- und Reductionsanalysen bilden einen sehr wichtigen Theil der Maassanalysen, indem dadurch eine Menge von Stoffen quantitativ mit einer Leichtigkeit und Genauigkeit bestimmt werden können, wovon die Gewichtsanalyse keine Beispiele hat. Die Erscheinungen der vollendeten Oxydation sind im Allgemeinen so leicht zu erkennen, dass man in den meisten Fällen nicht über einen Tropfen der zuzusetzenden Flüssigkeit im Ungewissen ist. Sauerstoff aufnehmende Stoffe werden direct durch ein Oxydationsmittel von bekannter Zusammensetzung bis zur völligen Oxydation titrirt; Sauerstoff abgebende Körper werden erst durch eine bestimmte, aber überschüssige Menge eines reducirenden Körpers reducirt und dann der überschüssige Theil des Reductionsmittels durch Zusetzen des titrirten Oxydationsmittels bestimmt.

Durch die Bemühungen vieler Forscher sind unsere Mittel in diesem Felde zu einer bedeutenden Summe angewachsen, und da mehrere der angewandten Mittel sich auf viele Stoffe in gleicher Art anwenden lassen, so entstehen durch Combination eine solche Menge von Methoden, dass unser Reichthum fast verwirrend ist. Allein die Methoden sind nicht alle gleich gut und nicht alle gut. Wir haben also bei der systematischen Behandlung dieses Gegenstandes durchaus nicht alle einmal vorgeschlagenen und angewendeten Mittel in historischer Vollständigkeit mitzutheilen, sondern nur die nach allen Erfahrungen besten Methoden voranzustellen, und die minder guten, in einzelnen Fällen immer noch

Digitized by Google

brauchbaren, gelegentlich zu erwähnen. Zunächst müssen wir die angewendeten Oxydations- und Reductionsmittel einzeln und in ihrer Verbindung kennen lernen und darunter eine passende Auswahl treffen.

Als Oxydationsmittel sind angewendet worden: 1. das übermangansaure Kali (*Chamaeleon minerale*), 2. Chlor und unterchlorigsaure Alkalien, 3. Jod, 4. doppelt chromsaures Kali, 5. Kaliumeisencyanid, und als Reductionsmittel: 1. schweflige Säure, 2. unterschwefligsaures Natron, 3. Zinnchlorür, 4. Eisenoxydulsalze, 5. Oxalsäure, 6. arsenige Säure, 7. arsenigsaures Kali, 8. gelbes Cyaneisenkalium, 9. metallisches Zink, 10. Jodwasserstoff.

Diese Stoffe sind nicht alle gleich an Werth und wir müssen die Eigenschaften hervorheben, welche ihren Werth bedingen. Die vorzüglichsten dieser Eigenschaften sind: 1. leichte Darstellbarkeit in chemisch reinem Zustande, womöglich im wasserfreien Zustand, 2. Haltbarkeit in verdünnter Lösung; bei den Reductionsmitteln insbesondere Unempfindlichkeit gegen atmosphärischen Sauerstoff, 3. Deutlichkeit der Enderscheinung, 4. fester, nicht flüssiger oder gasförmiger Zustand, 5. Mangel hygroskopischer Beschaffenheit, 6. hohes Atomgewicht.

Wenn man jedes der oben genannten Oxydationsmittel mit jedem der Reductionsmittel in Wechselwirkung bringen könnte, so würden daraus 10×5 oder 50 verschiedene Operationsmethoden hervorgehen. Allein diese Combinationen sind nicht alle möglich, weil einige dieser Paare, wie Jod und Oxalsäure, oder chromsaures Kali und Oxalsäure, gar nicht auf einander wirken, wenigstens nicht in der Kälte und in verdünnten Lösungen, auch sind diese Combinationen nicht alle nothwendig, indem man mit einigen der besten Combinationen alle nur vorkommenden Fälle der Analyse unterwerfen kann; ja selbst durch diese wenigen Combinationen entstehen eine Menge Doppelmethoden, wodurch man einen und denselben Körper bestimmen kann.

Das Zinnchlorür hat die grossen Erwartungen, die man von ihm anfangs hegte, nicht ganz erfüllt, indem seine Wirkung von der Verdünnung abhängt. Es hat sich aber in einzelnen Fällen als ganz brauchbar erwiesen. Zink wird zu Reductionen, aber nicht zu Bestimmungen verwendet. Die besten Combinationen, welche sich vollkommen bewährt haben, und deren wir uns im Verlaufe zu unseren Zwecken bedienen werden, sind die folgenden:

1) a. Chamäleon gegen Eisenoxydul mit dem Erkennungszeichen der rothen Farbe.

b. Chamäleon gegen Oxalsäure mit demselben Erkennungszeichen.

2) Doppelt chromsaures Kali gegen Eisenoxydul mit Kaliumeisencyanidreaction.

3) Jod gegen unterschwefligsaures Natron mit der Jodstärkereaction.

4) Arsenigsaures Kali gegen freies Chlor, Brom, Jod und unterchlorigsaure Salze ebenfalls mit der Jodstärkereaction.

Digitized by Google

Chamaeleon minerale.

Uebermangansaures Kali gegen Eisenoxydul oder Oxalsäure.

Empirische Chamäleonlösung: 5·646 g übermangansaures Kali im Liter = dem Eisenoxydul von 10 g metallischem Eisen.

Fe bedeutet überall das im Eisenoxydul vorhandene metallische Eisen.

Allgemeines Verhalten.

Das übermangansaure Kali ist zuerst von **Marguerite**[1]) in die Maassanalyse eingeführt worden. Es stellt in reinem Zustande schwarze, glänzende Nadeln dar, welche sich in Wasser mit wunderschöner violett rother Farbe lösen. Es besitzt eine ungemein stark färbende Kraft, so dass man in durchsichtigen, farblosen Flüssigkeiten gegen weissen Hintergrund die kleinsten Mengen wahrnehmen kann. Auf dieser Eigenschaft und auf jener, dass es an oxydable Körper $^5/_7$ seines Sauerstoffgehalts abgibt und dann in ein bei dieser Verdünnung farbloses Manganoxydulsalz übergeht, beruht seine Anwendung.

Das übermangansaure Kali krystallisirt ohne Wasser und hat dann die Formel $KO + Mn_2O_7$ und das Atomgewicht 158·11. Es ist eines von jenen Salzen, die mit der grössten Leichtigkeit im chemisch reinen Zustande hergestellt werden können, und die in ihren schwarzen glänzenden Krystallen schon äusserlich das Zeichen der Reinheit tragen. Da wir uns mit diesem Körper vielfach zu beschäftigen haben, so müssen wir sein Verhalten gegen die meisten Substanzen, mit denen er absichtlich oder zufällig zusammengebracht wird, genau kennen.

Das übermangansaure Kali wird durch starkes Glühen zerstört, wobei es 10·8 Proc. Sauerstoff abgibt und sich in ein schwarzes Pulver verwandelt, aus welchem Wasser grünes mangansaures Kali auszieht und 54 Proc. schwarzes Manganoxyd zurücklässt. Die Krystalle verpuffen beim Reiben mit Phosphor, stärker beim Erhitzen, mit Schwefel schwächer als mit Phosphor, mit Kohle aber gar nicht durch Reiben, wohl aber durch Erhitzen, indem die Kohle wie Zunder verglimmt.

---

[1]) *Annal. d. Chim. et de Phys.* 18, 244.

Digitized by Google

Starke Säuren zersetzen das übermangansaure Kali; die ausgeschiedene Säure hat dieselbe Farbe wie das Salz in Lösung, allein sie zerfällt leichter durch Selbstentmischung; verdünnte Schwefelsäure hat tagelang keine zersetzende Wirkung. Die wässerige Lösung des Salzes mit Salpetersäure oder Schwefelsäure gekocht, entwickelt reichlich Sauerstoffgas, während Manganoxyd niederfällt.

Es interressirt uns aber hier allein das Verhalten des Salzes in der gewöhnlichen Temperatur und in verdünnter Lösung zu anderen Stoffen, da wir es nur so angewendet sehen. Die Krystalle lösen sich in 16 Thln. Wasser von 15° C. mit hochpurpurrother Farbe. Zusatz von koncentrirter Kalilösung verändert die Farbe nicht, wenn keine organische oder sonst reducirende Stoffe vorhanden sind. In diesem Falle geht die Farbe in grün über, welches dem mangansauren Kali zukommt. Zusatz von Säure stellt die rothe Farbe wieder her, wobei zugleich eine kleine Menge Manganhyperoxyd ausgeschieden wird.

Verdünnte Schwefelsäure zerstört das Salz nicht. Die rohe englische Schwefelsäure enthält nichts, was das Salz verändert. Man kann sich deshalb dieser Säure zur Versetzung der zu prüfenden Flüssigkeiten bedienen. Da das reine Salz neutral ist, das durch Zersetzung gebildete Manganoxydul aber nur in saurer Lösung existiren kann, so muss der zu prüfende Körper einen bedeutenden Ueberschuss an freier Säure besitzen. Ohne diese Vorsicht schlägt sich braunes Manganhyperoxydhydrat nieder. Dieses nimmt der Flüssigkeit die Durchsichtigkeit und trübt die Erscheinung in einer Weise, die das Erkennen des Endes der Operation unmöglich macht. Auch würde an sich die Analyse falsch sein, da die Reduction der Uebermangansäure auf Manganoxydul berechnet ist, und nicht auf ein höheres Oxyd. Es ist in allen Fällen die freie Uebermangansäure, welche die Zersetzungen bewirkt. Wenn sich einmal durch zu starke Koncentration und durch zu wenig Säure die Flüssigkeit getrübt hat, so ist es nicht mehr thunlich, durch Zusatz von Säure wieder Klarheit hervorzubringen, besonders wenn die Flüssigkeit, wie bei der Braunsteinanalyse, schon Manganoxydulsalz enthielt.

Salzsäure wird bei starker Koncentration schon in gewöhnlicher Temperatur, bei geringerer Koncentration in höherer Temperatur zersetzt, indem Chlor frei wird. Verdünnte kalte Salzsäure zersetzt das Salz nicht gleich, insbesondere nicht in jener kurzen Zeit, welche zur Vollendung einer Analyse nochwendig ist. Wenn die zu behandelnde Flüssigkeit Salzsäure enthält, wie die Lösungen der Eisenerze, so muss man immer eine starke Verdünnung und Abkühlung bis mindestens zur Wärme des Zimmers eintreten lassen. Da bei den meisten Stoffen, mit Ausnahme der Oxalsäure, die Entfärbung des Salzes augenblicklich und in jeder Temperatur eintritt, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeiten bis zur gewöhnlichen Temperatur abzukühlen. In jedem Falle hat man aber durch den Geruch zu prüfen, ob sich Chlor entwickelt hat. In diesem

Digitized by Google

Falle ist die Analyse als zweifelhaft anzusehen. Oefters ist jedoch bemerkt worden, dass selbst bei Wahrnehmung eines leichten Chlorgeruches die Analyse ganz dieselben Zahlen gegeben hat, als wenn er auch vermieden war. Ist man also in der Lage Salzsäure im Spiele zu haben, so versäume man nicht, immer stark zu verdünnen. Die Regel bleibt aber, dass man Salzsäure vermeide, wenn dies möglich ist, und nur Schwefelsäure verwende.

Reine Salpetersäure in starker Verdünnung zersetzt das Chamäleon nicht, ebensowenig salpetersaure Salze in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn aber die kleinste Spur einer niederen Oxydationsstufe des Stickstoffs vorhanden ist, so findet Entfärbung statt. Verdünnt man die rauchende gelbe Salpetersäure mit Wasser bis zur Farblosigkeit, so entfärbt sie dennoch das Chamäleon; nur längeres Kochen kann sie von diesen Stoffen, Stickoxyd, salpetrige Säure, in der Art befreien, dass sie auf das Chamäleon nicht mehr zerstörend wirkt. Man wird jedoch niemals in die Lage kommen, Salpetersäure den zu prüfenden Körpern zuzusetzen, da sie selbst oxydirend wirkt und demnach den Zustand des Körpers bereits vor der Analyse verändert haben kann.

Aetzendes Ammoniak zu verdünntem Chamäleon gesetzt entfärbt dasselbe nicht sogleich, ebensowenig Ammoniaksalze, welcher letztere Fall der allein mögliche ist, da die zu prüfenden Flüssigkeiten alle stark sauer sein müssen. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen hindert also nicht die Anwendung des Chamäleons.

Die bis jetzt erwähnten Stoffe sind nur nebenbei, als Lösungsmittel, und einer derselben immer vorhanden. Die eigentlich zu prüfenden Stoffe sind meistens Metalle in Lösung, welche zwei Oxydationsstufen haben, von denen die niedere das Chamäleon zerstört, die höhere aber nicht, wie bei Eisen, Zinn, Kupfer. Es ist also das Chamäleon das Maass des Sauerstoffs, welcher nothwendig ist, das Metall von der niederen auf die höhere Oxydationsstufe zu erheben, und indem man die Natur des Metalls und seiner Oxyde, sowie die Stärke des Chamäleons vorher kennt, kann man die Zusammensetzung oder den Gehalt an Metall finden.

1. Eisen. Die sauren Oxydulsalze des Eisens und das entsprechende Chlorür entfärben das Chamäleon, welches denselben zugesetzt wird, augenblicklich. Der rothe Strahl der Lösung verschwindet beim Umschwenken wie ein abgebrochener Stab in der Eisenlösung. Die rothen Stellen werden bei fortdauerndem Zusatze immer grösser, ehe sie verschwinden, bis plötzlich eine licht rothe Färbung die ganze Flüssigkeit durchdringt. Die Lösungen des Eisenoxyds oder Chlorids sind wirkungslos.

2. Zinn. Zinnchlorür entfärbt eben so rasch wie die Eisenoxydulsalze das Chamäleon, und unter denselben Erscheinungen. Zinnoxydsalze sind wirkungslos.

3. Kupfer. Saure Kupferoxydulsalze entfärben ebenso wie die beiden zuerst genannten Metalle das Chamäleon. Es entsteht aus dem farblosen

Digitized by Google

Oxydulsalz ein blaues Oxydsalz, welches die Erscheinung ein wenig trübt. Kupferoxydsalze sind wirkungslos.

4. Zink hat nur eine Oxydationsstufe, ist also wirkungslos gegen Chamäleon; ebenso Kadmium. Da sich bei der Reduction der Eisenoxydsalze durch Zink immer ein Zinksalz bildet, so ist dies Verhalten von Wichtigkeit.

5. Mangan. Stark verdünnte und gut angesäuerte Lösungen von Manganoxydulsalzen wirken, ungeachtet das Mangan noch höhere Oxydationsstufen hat, nicht auf das Chamäleon. Der erste Tropfen färbt rosenroth und die Farbe bleibt lange stehen.

Neutrale Lösungen von Manganoxydulsalzen geben mit dem Chamäleon, unter Entfärbung desselben, einen braunen flockigen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat, der sich in überschüssiger Säure nicht löst, es sei denn in Salzsäure bei Erwärmung unter Chlorbildung.

Saure Lösungen von Manganoxydul, die aber nicht sehr verdünnt sind, werden anfangs von Chamäleon gefärbt; nach einiger Zeit tritt Entfärbung ohne Trübung ein; bei mehr Zusatz von Chamäleon nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe an, in der man einen Ueberschuss von Chamäleon nicht mehr erkennen kann, und nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit trüb. Diese Erscheinung ist jedoch viel zu unklar, um darauf eine Bestimmung des Manganoxyduls gründen zu können. Auch ist sie falsch, weil in dem Manganhyperoxydhydrat noch Sauerstoff enthalten ist, der durch Reduction auf Oxydul hätte verwendet werden sollen. Man hat also festzuhalten, dass bei Gegenwart von Manganoxydulsalzen, wie bei der Braunsteinanalyse, durch starke Verdünnung und starke Ansäuerung mit Schwefelsäure jede Wirkung des Oxyduls verhindert werden muss.

6. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff entfärben augenblicklich. Man macht jedoch direct davon keinen Gebrauch, sondern erst nach Einwirkung auf Eisenoxydsalze.

7. Verdünnte, mit Salpetersäure angesäuerte Quecksilberoxydulsalze entfärben augenblicklich, Sublimat und Quecksilberoxydsalze nicht.

8. Mit Salpetersäure angesäuerte Bleioxydsalze entfärben nicht.

9. Viele organische Stoffe in verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, wie Weingeist, Weinsäure, Essigsäure, Filtrirpapier, entfärben nicht sogleich. Man hat jedoch grundsätzlich alle organischen Stoffe so viel als möglich fern zu halten, was meistens keine Schwierigkeit hat.

10. Eigentliche Neutralsalze, Salpeter, die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, die Chloride von Kalium Natrium, Baryum, Calcium, das phosphorsaure Natron wirken gar nicht auf das Chamäleon; unlösliche oder ungelöste Stoffe werden damit niemals zusammengebracht.

11. Oxalsäure zersetzt in der Kälte die Chamäleonflüssigkeit.

Es lassen sich ausser der Oxalsäure keine anderen organischen Säuren mit Chamäleon vollständig ausmessen. Manche wirken anfangs kräftig, zeigen

Digitized by Google

aber gegen Ende immer schwächere Wirkung. Es wird überall nur ein Theil des Wasserstoffs oxydirt, und es bleibt eine organische Verbindung übrig.

Gerbsäure, Gallussäure und Pyrogallussäure mit viel Schwefelsäure versetzt, entfärben anfangs sehr kräftig; es tritt eine gelbe Farbe auf, verschwindet aber später wieder. Die bereits geröthete Flüssigkeit entfärbt sich wieder nach längerer Zeit, und man kann ein bestimmtes Ende nicht erkennen.

Ameisensäure, Salicylsäure, Karbolsäure, Harnsäure wirken anfangs kräftig, lassen aber bald nach und können nicht zu Ende geführt werden.

Bereitung des Chamäleons.

Früher mussten sich die Chemiker dieses Salz selbst bereiten und dies geschah durch Glühen von feingeriebenem Braunstein der besten Sorte, dem sogenannten Pyrolusit, mit einem Gemenge von Aetzkali und chlorsaurem Kali, Auflösen in Wasser und Behandeln der klar abgesetzten grünen Lauge mit Chlorgas und Krystalliren. Heute wird dieses Salz in chemischen Fabriken in ungeheuren Mengen chemisch rein dargestellt und zu sehr billigen Preisen in den Handel gebracht. Im Grossen wird der mit Aetzkali gemengte Pyrolusit in gusseisernen Gefässen bei gelinder Glühhitze geschmolzen, wobei der atmosphärische Sauerstoff statt jenes im chlorsauren Kali zur Anwendung kommt. Die klar abgesetzte grüne Lauge von mangansaurem Kali wird durch Kohlensäure zersetzt, wodurch sie roth wird. Man erhält dadurch allerdings $^1/_3$ weniger Ausbeute als bei der Behandlung mit Chlor, allein man kann das gebildete kohlensaure Kali nach einer neuen Kausticirung wieder gebrauchen, während man bei Bildung von Chlorkalium immer neue Mengen Pottasche anwenden müsste. Es berührt dies also mehr den Fabrikanten, und nur der theoretische Theil die allgemeine Chemie.

Bereitung der Messflüssigkeiten.

Es wird vorausgesetzt, dass man reines, in schwarzen Nadeln krystallisirtes übermangansaures Kali, in undurchsichtigen Gefässen aufbewahrt, in Händen habe. Da die Wechselwirkung mit sauren Eisen-

Digitized by Google

oxydulsalzen am schnellsten und vollkommensten vor sich geht, so ist es am zweckmässigsten, alle damit gemachten Analysen auf metallisches Eisen im Eisenoxydul zu beziehen, und durch Berechnung auf andere Körper zu übertragen. Wir haben deshalb hier keine systematischen Titrirflüssigkeiten (S. 56), sondern nur zwei empirische, von denen die stärkere auf 10 g metallisches Eisen als Oxydul im Liter, die schwächere ebenso auf 1 g Eisen im Liter gestellt ist. Man kann in diesem Falle die Menge des oxydirten Eisens sogleich an der Bürette ablesen.

Die Bereitung geschieht nach folgender Berechnung: 1 At. übermangansaures Kali ($Mn_2O_7, KO = 158{\cdot}11$) gibt 5 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren das Oxydul von 10 At. metallischem Eisen = 280. Es sind also 158·11 übermangansaures Kali und 280 Eisen als Oxydul die äquivalenten Mengen, welche sich vollkommen zersetzen, so dass von keinem Theile etwas unzersetzt übrig bleibt. Um eine Flüssigkeit herzustellen, von welcher 1 Liter einer Menge von 10 g Eisen entspricht, haben wir den Ansatz:

$$280 : 158{\cdot}11 = 10 : x,$$

woraus

$$x = \frac{1581{\cdot}1}{280} = 5{\cdot}646 \text{ g übermangansaurem Kali.}$$

Die schwächere Flüssigkeit, die wir zehntel-empirische nennen können, enthält:

0·5646 g des Salzes in 1 Liter.

Sie kann auch aus der stärkeren dargestellt werden, wenn man 100 cbcm zu 1 Liter verdünnt.

Von der ersten ist 1 cbcm = 0·010 g Fe,
„ „ letzten „ 1 „ = 0·001 „ „

Beim Ablesen der Bürette kommen die Ganzen der verbrauchten Cubikcentimeter der ersten Flüssigkeit auf die zweite Decimale der Gramme zu stehen, oder sie geben die Centigramme; und von der schwächeren kommen die Ganzen auf die dritte Stelle nach dem Punkt. Beispielsweise sind 37·8 cbcm der ersten Flüssigkeit = 0·378 g Fe, und bei der zweiten = 0·0378 g Fe. Hätte man von einem Eisenerz 1 g in Arbeit genommen, so liest man an der Bürette sogleich die Procente metallischen Eisens ab.

Die Auflösung des abgewogenen Salzes (5·646 g für 1 Liter) geschieht nicht im Literkolben selbst, weil man bei der tiefen Färbung der Flüssigkeit nicht erkennen kann, ob alles Salz gelöst ist, sondern in einem Becherglas mit gutem Ausguss. Die Gefässe werden vorher mit alkalischer Chamäleonlösung ausgespült, um alle Reste organischer Stoffe wegzunehmen, der Literkolben wird auf einen Porzellanteller gestellt und die Lösung aus dem Becherglase nach jeweiligem Erwärmen in den

Digitized by Google

Kolben ausgeleert, bis das Becherglas ganz farblos ist, dann wird der Literkolben bis an die Marke angefüllt und nach dem Erkalten noch einmal revidirt und nöthigenfalls nachgefüllt[1]). Es versteht sich, dass man destillirtes Wasser anwendet, doch ist das nicht genug gesagt, denn das destillirte Wasser kann flüchtige Stoffe enthalten, welche zersetzend wirken. Man prüft es, dass man 200 bis 300 cbcm in einem Becherglase mit einigen Tropfen der schwächeren Lösung licht roth färbt und an einem warmen Orte stehen lässt. Bleibt die Farbe einen Tag lang stehen, so ist das Wasser brauchbar. Regenwasser ist gar nicht zu gebrauchen, weil es nach und nach eine ansehnliche Menge entfärbt. Jedenfalls ist solches Wasser am besten, welches mit etwas roher Chamäleonschmelze destillirt ist. Die Chamäleonlösungen, mit reinem Wasser bereitet, sind ausserordentlich haltbar. Sie sollen wo möglich gegen Licht geschützt aufbewahrt werden.

Titerstellung des Chamäleons.

Die Lösung des reinen übermangansauren Kalis in reinem Wasser ist sehr haltbar. Hat man dafür Sorge getragen, dass sie vollkommen klar in die Flasche kam, so sieht man daran, wenn sie noch keinen Bodensatz gebildet hat, oder die Wände des Glases nicht getrübt erscheinen, dass sie noch richtig ist. Sollte sie aber durch längeres Stehen trüb geworden sein, oder überhaupt den Verdacht einer Veränderung gegen sich haben, oder wenn man absolute Sicherheit haben will, so muss man von neuem den Titer nehmen und zur Wage zurückkehren.

1. Mit metallischem Eisen.

Man wählt dazu einen dünnen, möglichst biegsamen und rostfreien Eisendraht, auch Binde- oder Blumendraht genannt. Je weicher der Draht nach dem Ausglühen ist, desto kohlefreier ist er. Der starre, stahlartige Klaviersaitendraht soll nicht genommen werden. Man streckt ein gutes Stück jenes Drahtes aus, zieht es einigemal durch

---

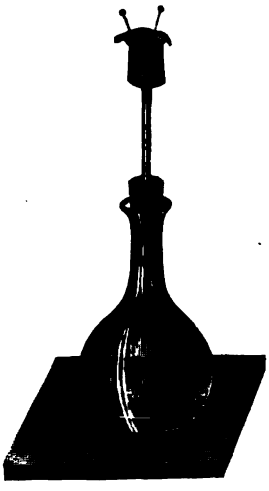
[1]) Um Verwechselungen zu vermeiden, sollen die systematischen Flüssigkeiten nur in der Anmerkung figuriren. $^1/_{10}$ Chamäleon enthält 3·162 g übermangansaures Kali im Liter, und jeder Cubikcentimeter ist gleich $^1/_{10000}$ Atom eines Körpers, der bei der Oxydation 1 At. Sauerstoff aufnimmt.

Digitized by Google

Schmirgelpapier durch, und wägt ein Stück ab von 0·1 bis 0·3 g. Nachdem man die feinste Substanzenwage mit dem kleinen Balken zurecht gestellt und mit den Gewichten belastet hat, schneidet man mit der Drahtscheere ein Stück Draht ab und bringt es mit der Scheere und zuletzt mit der Feile ins Gleichgewicht. Man hat jetzt die Länge des Drahtes und kann mit leichter Mühe eine ganze Zahl gleicher Drähte abkneifen, die nur ein einfaches Nebeneinanderhalten, Abkneifen und einmaliges Legen auf die Wage erfordern. Dieselben bewahrt man in einem hohen Glase oder Glasröhre mit aufgeschriebenem Gewichte.

Um eine Titerstellung des Chamäleons zu bewerkstelligen, löst man ein solches Drahtstück in verdünnter Schwefelsäure kochend auf. Das metallische Eisen löst sich ohne Erwärmen nur sehr langsam auf; um die hierbei leicht eintretende Oxydation zu vermeiden, bewirkt man die Auflösung in einer mit Kautsckukventil geschlossenen Kochflasche (Fig. 88). Eine Glasröhre geht luftdicht durch den unteren in dem Glase sitzenden Kork; oben ragt die glatt geschliffene Röhre nur unbedeutend über die Fläche eines darüber geschobenen Korkes hervor. Derselbe dient hauptsächlich, um dem dünnen Streifchen darauf gelegten vulkanisirten Kautschuks eine Ebene und eine Befestigung durch zwei Stecknadeln zu geben. Dieses so einfache Ventil bietet einen sehr vollkommenen Schluss von aussen nach innen, während es von innen nach aussen die Gase und Dämpfe entweichen lässt. Wenn man die Säure zum Kochen erhitzt, so entweicht das Wasserstoffgas mit den Wasserdämpfen unter dem Ventil her. Setzt man das Glas nach geschehener Auflösung von der Flamme ab, so legt sich die Platte fest auf die Glasröhre und gestattet der Luft keinen freien Zutritt. Wenn man nach mehreren Minuten auf die Flasche bläst, so fängt die Flüssigkeit wieder an im Vacuum zu kochen. Eine andere von Krönig angegebene Form des Ventils ist in Fig. 89 (a. f. S.) gezeichnet. Es ist ein Stück einer dickwandigen Kautschukröhre, welches oben durch einen massiven Glasstab geschlossen ist, und seitlich einen Längsschnitt hat. Man biegt die Kautschukröhre über den Zeigefinger der linken Hand, und macht mit einem scharfen, mit Speichel benetzten, Rasirmesser einen Schnitt durch die vordere Wand, von 10 bis 15 mm Länge. Sehr passend ist auch der auf einem Drahtnetz von Messing stehende, in Fig. 90 (a. f. S.) dargestellte, aus zwei Flaschen bestehende Apparat. Die Flasche, welche den Eisendraht enthält, erhitzt man mit einer Weingeistflamme, und wenn aller Draht gelöst ist, zieht man die Flamme weg, wodurch alsbald das Wasser

Fig. 88.



Lösung des Eisendrahts.

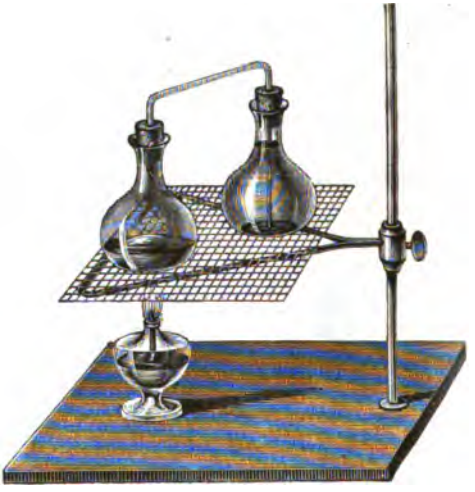
Digitized by Google

der Vorlageflasche zurücksteigt, und die Eisenlösung zugleich verdünnt und abkühlt. Hat man in einer offenen Röhre gelöst, so muss man sogleich nach der Lösung verdünnen.

Fig. 89.

Lösung des Eisendrahts.

Fig. 90.



Lösung des Eisendrahts.

Die Lösung von 0·1 g Eisendraht in Schwefelsäure muss genau 10 CC. der stärkeren empirischen Lösung erfordern. Trifft das nicht zu, so berechnet man den constanten Factor für diese Lösung, indem man 10 durch die wirklich verbrauchten Cubikcentimeter dividirt, und mit diesem Quotienten die jedesmal verbrauchte Menge Chamäleon multiplicirt.

2. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Die jedesmalige Lösung von Eisendraht in Schwefelsäure dauert gewöhnlich $^1/_4$ Stunde. Um dieser Mühe überhoben zu sein, bedient man sich eines Eisenoxydulsalzes von konstanter Zusammensetzung. Der gewöhnliche Eisenvitriol ist dazu nicht zu gebrauchen, weil er in seinen sehr zerbrechlichen Krystallen Mutterlauge einschliesst und manchmal aus nicht bekannten Ursachen sich oxydirt und gelb wird. Dagegen bedient man sich mit grossem Vortheil des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks, welches Salz mit grosser Leichtigkeit chemisch rein dargestellt werden kann, und sich dann in offenen Gefässen unbestimmt lange ohne alle Veränderung aufbewahren lässt. Dieses Salz besteht aus 1 At. schwefelsaurem Eisenoxydul, 1 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd und 6 At. Wasser und hat demnach das Atomgewicht 196. Es lässt sich rein nur

Digitized by Google

aus ganz reinen Bestandtheilen herstellen, und die Krystallisation gibt nicht die geringste Sicherheit für seine Richtigkeit, weil die dem Ammoniak und dem Eisenoxydul isomorphen Basen Kali, Zinkoxyd, Bittererde und ähnliche immer mit krystallisiren. Man stelle sich also zuerst einen reinen hellblauen, nicht grünen, Eisenvitriol aus Schwefelsäure und metallischem Eisen dar, und dann ein schwefelsaures Ammoniak aus Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak. Beide Salze müssen krystallisirt sein. Man wäge nun 1 At. Eisenvitriol (139 Theile) und 1 At. schwefelsaures Ammoniak (66 Theile) einzeln ab, löse sie einzeln in möglichst wenig Wasser, während man die Lösungen auf 60° bis 70°C. erwärmt, und giesse beide Flüssigkeiten unter der Voraussetzung, dass sie klar seien, sonst nach Filtration, in eine Porzellanschale. In dieser rührt man das Gemisch beständig um, bis es erkaltet ist. Ein Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure ist vortheilhaft, um jede Oxydation zu beseitigen. Während des Erkaltens setzt sich reichlich ein hellblaues Krystallmehl ab, welches man am folgenden Tage auf einem Glastrichter mit Baumwollenpausch sammelt und mit einer Centrifugalmaschine trocken schwingt; ohne eine solche Maschine aus freier Hand an einem Bindfaden nach der Art einer Schleuder, oder man wäscht es mit verdünntem Weingeist aus. Man lässt auf Filtrirpapier an einem mildwarmen Orte trocknen, bis das krystallinische Pulver sich fast wie feinkörniges Jagdpulver verhält.

Es muss von einem trocknen Papiere, aus einem trocknen Uhrglase ganz ablaufen, ohne das kleinste Körnchen sitzen zu lassen. Dieses Salz hat eine angenehme arithmetische Eigenschaft. Es enthält in 196 Theilen 28 Eisen, welches genau $^1/_7$ des ganzen Gewichtes ausmacht. Man kann also ohne weiteres den Werth jeder Menge Eisen in diesem Salze und umgekehrt ausdrücken.

In Procenten berechnet sich der Eisengehalt zu 14·286 Proc. Eine auf volumetrischem Wege gemachte Bestimmung ergab 14·31 Proc. Eisen, was von der theoretischen Zahl nur innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler abweicht. Um ein Salz auf die Richtigkeit seiner Zusammensetzung zu prüfen, hat man 1 Theil Eisendraht in Säure gelöst und 7 Theile Salz, ebenfalls in Säure gelöst, einzeln mit demselben Chamäleon abzumessen, wo beide gleichviel davon entfärben müssen.

Abgewogene Mengen von Eisendoppelsalz zu 0·7 *g* hält man in kleinen Glasröhren vorräthig, um sie ex tempore gebrauchen zu können. Hat man seinen Vorrath an dem Eisendoppelsalz einmal geprüft und richtig gefunden, so kann man unbedenklich die ganze Menge aufbrauchen, ohne von Neuem den Titer zu nehmen. Man kann dies Salz reiner darstellen, als man metallisches Eisen im Handel findet.

Das Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali ist nicht so haltbar, wie das Ammoniaksalz, indem es eher verwittert, und es hat auch nicht das einfache Zahlenverhältniss zu reinem Eisen.

Digitized by Google

Der Kürze wegen wird das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak häufig Eisendoppelsalz genannt werden. Die Titerstellung geschieht damit, wie bei gelöstem Eisendraht, nachdem man freie Schwefelsäure dem Wasser zugesetzt hat, worin es gelöst wird. Eine Portion von 0·7 g muss genau gleich 10 cbcm der empirischen Chamäleonlösung sein.

3. Mit Oxalsäure.

Die Anwendung der Oxalsäure als reducirendes Mittel dem Chamäleon gegenüber rührt von Hempel her. Die Oxalsäure kann wie das Eisendoppelsalz einfach in Säure gelöst werden. Man muss natürlich ihrer richtigen Zusammensetzung gewiss sein, welche in ihren durchsichtigen, trocknen, harten Krystallen und möglichst vollkommener Flüchtigkeit begründet liegt. Zur Titerstellung ist es sicherer, die Oxalsäure jedesmal abzuwägen und sich dabei keiner Lösung zu bedienen, die man aus Büretten nicht so sicher ablaufen lassen, als man die Menge der Säure auf der Wage bestimmen kann.

Man wäge genau die Oxalsäure (etwa 0·63 g) ab, löse sie in viel Wasser, dem man eine ziemliche Menge Schwefelsäure zufügt, erwärme das Ganze auf 35° bis 40° C. und setze allmälig das Chamäleon aus der auf 0 angefüllten Bürette hinzu. Anfänglich steht die rothe Farbe eine Zeit lang und verschwindet erst nach einiger Zeit. Bei grösserer Concentration und bei mehr Schwefelsäurezusatz verschwindet sie rascher, als im entgegengesetzten Falle. Wenn keine Salzsäure vorhanden ist, kann man etwas höher erwärmen, ohne das Resultat zu ändern. Ist das erstemal Entfärbung eingetreten, so geschieht dies nachher immer rascher. Die durch das Chamäleon bewirkte rothe Färbung geht durch Braunroth in lichtes Braun, Gelb und endlich ins Farblose über, wenn die Flüssigkeit zu concentrirt, oder zu wenig sauer ist. Das Richtige ist, wenn nur die rosenrothe Farbe sogleich und bis zum Verschwinden erscheint. Gegen Ende geht dieser Uebergang immer rascher vor sich, und die Flüssigkeit wird zwischen jedem Zusatz, wenn sie nur stark verdünnt und genügend sauer war, wieder vollkommen farblos, bis endlich die rosenrothe Färbung stehen bleibt. Hat man die Operation einmal mit Sorgfalt und Erfolg ausgeführt, so ist man über das Ende niemals in Zweifel. Man wendet die Oxalsäure nur in solchen Fällen als Titersubstanz an, wo sie auch der zu oxydirende Körper ist, wie bei oxalsaurem Kalk, — Bleioxyd etc.

Die Oxalsäure, C_2O_3 + 3 Aq., geht durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in 2 At. CO_2 über, die sich unter leichtem Aufbrausen entwickeln.

Wenn die angewendeten Substanzen rein waren, so sind die Analysen auf den Eisentiter und auf den Oxalsäuretiter ganz gleich laufend.

Digitized by Google

Bei einem desfalls angestellten Versuche erforderten:

0·56 g Eisendraht . . 53·95 cbcm Chamäleon
0·63 „ Oxalsäure . . 54 „ „

Wasserleeres oxalsaures Natron könnte ebenfalls als Titersubstanz angewendet werden, ist aber überflüssig. Das Aequivalent obiger Mengen wäre 0·570 g.

4. Mit Blutlaugensalz.

Gintl[1]) empfiehlt das Blutlaugensalz zur Titerstellung des Chamäleons. Ich kann die Vorzüge dieses Körpers nicht finden, mit Ausnahme wenn man selbst Blutlaugensalz bestimmen wollte. Da sich immer Kaliumeisencyanid bildet, welches selbst schon eine gelbe Farbe in Lösung hat, so ist der Farbenübergang nicht so deutlich, als beim Eisenoxydulsalz aus farblos in licht rosenroth. Die sich immer einstellende uranglasartige Trübung ist ebenfalls hinderlich. Da das Eisendoppelsalz absolut haltbar ist, selbst wenn es Jahre lang in Schachteln aufbewahrt wird, so ist kein Grund vorhanden, dasselbe zu verlassen. Zudem wird das Chamäleon viel öfter zum Bestimmen von Eisen- als von Blutlaugensalz verwendet, und da bleibt es doch immer richtiger, den Körper selbst, welchen man bestimmen will, in reiner Verbindung als Titersubstanz anzuwenden.

Berechnung der mit Chamäleon gemachten Analysen.

Die Berechnung geschieht immer gegen die Menge metallischen Eisens, welche durch die verbrauchten Mengen der empirischen Flüssigkeiten angezeigt wird. Sind diese richtig, oder durch Titerstellung auf richtig berechnet, so hat man nur die Eisenmenge mit jenem Factor zu multipliciren, der bei jeder Substanz angegeben ist.

Dieser Factor wird immer in der Art gefunden, dass man das Atomgewicht eines Körpers, welcher 1 At. Sauerstoff aufnimmt, durch 2 At. Eisen, die als Oxydul ebenfalls 1 At. Sauerstoff aufnehmen, dividirt. Gesetzt, man suche wasserleere Oxalsäure aus der Menge der empirischen Chamäleonlösung zu bestimmen, so liest man das Eisen im Oxydul an der Bürette ab, und multiplicirt es mit $\frac{C_2O_3}{2\,Fe} = \frac{36}{56} = 0{\cdot}643$.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 46.

Digitized by Google

Sucht man Blei aus oxalsaurem Bleioxyd, so ist der Factor $\frac{Pb}{2\,Fe}$, und will man Bleioxyd finden, so ist der Factor $\frac{PbO}{2\,Fe}$. Bei Uebermangansäure, welche 5 At. Sauerstoff abgibt $= \frac{Mn_2\,O_7}{10\,Fe}$.

Praktische Bemerkungen über den Gebrauch des Chamäleons.

Die Chamäleonflüssigkeit kommt in drei verschiedenen Formen zur Anwendung:

1) direct, bei Eisenoxydul, Oxalsäure, oxalsaurem Kalk und Bleioxyd, Blutlaugensalz, salpetriger Säure, reducirter Molybdänsäure, Berlinerblau, Kaliumeisencyanid, letztere drei nach geschehener Vorbereitung;
2) als Restmethode bei oxydirenden Körpern, welche durch einen Ueberschuss von Eisenoxydul aus bekannter Menge reducirt wurden: so bei Hyperoxyden, Salpetersäure, Chromsäure, Chlorsäure, Chlorkalk etc.;
3) bei reducirenden Körpern nach vorgängiger Wirkung auf schwefelsaures Eisenoxyd: so bei Schwefelwasserstoff, Schwefelzink, -Kadmium, metallischem Kupfer, Kupferoxydul und ähnlichen.

Bei allen Fällen endigt die Chamäleonanalyse mit der schwach röthlichen Farbe, welche eigentlich schon einen Ueberschuss der Titrirflüssigkeit anzeigt. Dieser ist um so unbedeutender, je grösser die Menge des vorbrauchten Chamäleons überhaupt ist. Da diese Operationen immer bei starker Verdünnung stattfinden sollen, so kann man sich dadurch gegen jenen kleinen Fehler schützen. Man versetzt das zum Verdünnen bestimmte Wasser mit der noch nöthigen Menge Schwefelsäure und färbt diese Flüssigkeit mit einigen Tropfen Chamäleonlösung licht roth, stellt einen Theil dieser Flüssigkeit zur Seite und bringt die zu bestimmende Substanz in den andern. Man lässt nun aus der Blasebürette die Chamäleonflüssigkeit einfliessen, bis dieselbe Färbung wie in dem andern Theile hervorgebracht ist. Man hat nun nichts abzuziehen, da gerade soviel, als der Ueberschuss beträgt, schon vorher vorhanden war.

Die Farbe des Chamäleons ist so intensiv, dass man in den meisten Fällen nicht bis in die Mitte der Bürette sehen, und den concaven Meniscus nicht erkennen kann. Man liest dann den oberen Rand ab. Diesen sieht man als eine gerade Linie am besten, wenn man sich mit dem Rücken gegen ein Fenster stellt, die Bürette etwas seitlich ins volle Licht

Digitized by Google

hält, und ein weisses Papier in einiger Entfernung hinter die Bürette hält. Man kann alsdann bei getheilten ganzen Cubikcentimetern bequem Zehntel ablesen, wenn man gewöhnt ist, an Barometern Noniusbeobachtungen zu machen.

Eine gut bereitete Chamäleonflüssigkeit ist weit haltbarer, als man gewöhnlich glaubt. Ich habe schon den Titer in 3 Monaten nicht im geringsten geändert gefunden. Die Flüssigkeit ist etwas dem Blasenwerfen und Schäumen unterworfen. Der Schaum bleibt lange stehen und hindert das Ablesen in der Bürette. Es ist deshalb gut, beim Eingiessen in die Bürette diese schief zu halten, damit die Flüssigkeit am Glase langsam herablaufe. Um den Schaum ganz sicher zu vermeiden, bewahre man die Chamäleonflüssigkeit in einer der Spritzflasche ähnlich vorgerichteten Flasche, Fig. 91. Durch den festschliessenden Kork geht

Fig. 91.

Chamäleonaufbewahrungsflasche.

Fig. 92.

Schwefelsäureflasche mit Kautschukkugelpipette.

die Ausgussröhre bis nahe an den Boden der Flasche, und die Blaseröhre bis in den leeren Theil der Flasche. Letztere hat die Länge der Entfernung des deutlichen Sehens, d. h. 21 bis 24 cm. Um einzufüllen, fasst man die geöffnete Bürette in der linken Hand, bringt das Blaserohr in den Mund und die Ausflussspitze in die Bürette und bläst kräftig in die Flasche. Da der ausfliessende Strahl schief nach unten geht, so fliesst er gewöhnlich in schraubenförmigen Windungen in der Bürette hinab. Diese wird gerade gehalten, damit man erkennen kann, ob man den 0 Strich erreicht hat. Diese Art, das Chamäleon zu bewahren und einzufüllen, ist ungleich zweckmässiger, als das Ausgiessen aus dem Halse. Die Flasche wird nicht mehr geöffnet, bis sie leer ist, und es kann also

Digitized by Google

niemals Staub in die Flüssigkeit kommen. Der auf der Oeffnung der Flasche sitzende Staub schadet nicht, weil er nicht, wie beim Ausgiessen, abgespült wird. Der etwa vorhandene Absatz von Manganoxyd wird nicht aufgerührt. Der Kork kommt, wie man leicht einsieht, niemals mit der Flüssigkeit in Berührung. Wenn man die zum Theil geleerte Flasche langsam seitlich neigt, so kann man beobachten, ob ein Absatz am Boden vorhanden ist. Ist das nicht der Fall, so hat man kaum nothwendig einen neuen Titer zu nehmen.

Die so häufig anzuwendende Schwefelsäure hält man in einer mit einer Kautschukkugel versehenen Pipette (Fig. 92, a. v. S.) vorräthig. Man drückt die Kugel aus, lässt die Schwefelsäure in die Röhre steigen, und führt sie augenblicklich über das Gefäss, wo sie hineinkommen soll. Um Spritzen bei warmen Flüssigkeiten zu verhindern, ist es zweckmässig, die Schwefelsäure etwas verdünnt anzuwenden, was sie übrigens in der halb offenen Flasche bald von selbst wird.

Man findet jedoch die mit Ansätzen versehenen Kautschukkugeln nicht leicht im Handel und muss sich der zum Spielen bestimmten Bälle bedienen, in die man mit Schellack die Glasröhre festkittet.

Bei der Ausmessung von Eisenchlorür bei Ueberschuss von freier Salzsäure bemerkt man häufig einen leichten Chlorgeruch, welches Chlor offenbar dem Resultate entgeht. Obgleich nun die analytischen Resultate nicht merklich abweichen von denen mit freier Schwefelsäure, so hat man dennoch grundsätzlich die Gegenwart freier Salzsäure bei Messung von Eisenoxydul zu vermeiden. Dagegen gebraucht Oxalsäure nach Versuchen von Fleischer[1]) gleich viel Chamäleon, wenn Salzsäure oder Schwefelsäure vorhanden ist. Es scheint demnach, dass die Schwankungen bei der Titrirung von Eisenchlorür darauf beruhen, dass dasselbe nicht direct, sondern indirect durch das aus der Wechselwirkung von Uebermangansäure und Salzsäure entstehende Chlor oxydirt wird, während die Oxalsäure unmittelbar den Sauerstoff aus der Uebermangansäure aufnimmt und in Kohlensäure übergeht. In jedem Falle ist starke Verdünnung und bei Eisen kaltes Ausmessen zu empfehlen. Vergleiche Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. I, 329 u. 361.

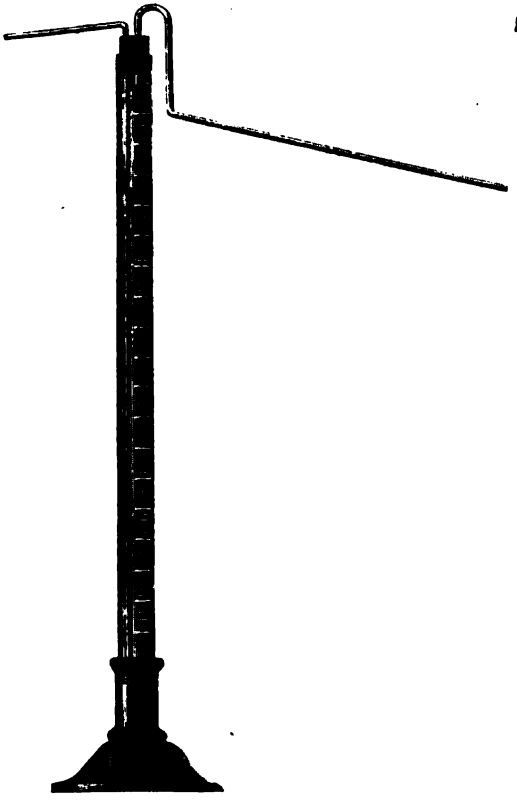
Die Chamäleonlösung verträgt keine Berührung mit festen organischen Körpern, ohne zersetzt zu werden. Man bedient sich deshalb der Büretten mit Blaserohr oder Blasekugel. Die Eisenlösung bringt man in eine weithalsige Flasche, verdünnt sie stark mit kaltem Wasser und beginnt nun die Messung. Man lässt die Chamäleonlösung aus den Büretten Fig. 93 und Fig. 94 im Strahl in die Eisenlösung fliessen, während man mit der linken Hand die Flasche am Halse hält und umschüttelt. So lange die rothe Farbe noch rasch verschwindet, kann man im Strahl einfliessen lassen; sobald aber die gefärbten Stellen grösser werden,

[1]) Dessen Titrirmethode 1. Aufl. S. 53.

Digitized by Google

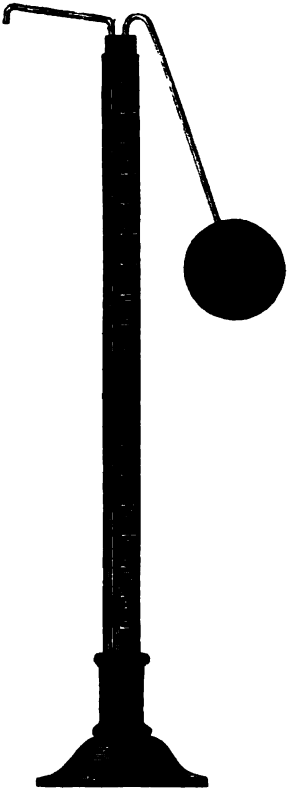
tröpfelt man vorsichtig und schwenkt zwischen jedem Zusatz bis zum vollständigen Verschwinden der Farbe um, ehe man einen neuen Zusatz

Fig. 93.



Handbürette mit Blaserohr.

Fig. 94.



Stehbürette.

gibt. Ein Tropfen Chamäleon über das Bedürfniss färbt den ganzen Inhalt der Flasche licht rosenroth. Man liest nun die verbrauchten Cubikcentimeter ab und notirt dieselben bei Titerstellungen mit dem Datum des Tages und Monats auf ein aussen an die Flasche aufgeklebtes Papier. Wenn man die rothe Farbe nach vollständigem Vermischen einmal hat bleiben gesehen, so ist der Versuch beendigt. Es verschlägt nichts, dass die rothe Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet. Es ist dies nur Folge der Anwesenheit kleiner Mengen organischer Stoffe, während sie gleichzeitig mit Eisenoxydul nicht eine Secunde lang bestehen kann.

Digitized by Google

Korrigirung überstürzter Analysen.

Wenn man gegen Eisenoxydul arbeitet, kömmt dieser Fall nicht leicht vor, weil die Farbenwandlung augenblicklich stattfindet; dagegen bei Ausmessung von Oxalsäure kann es leicht geschehen, dass man mit einer etwas lebhaft rothen Farbe endigt. Um diesen Fehler wieder auszugleichen, macht man eine Eisenflüssigkeit, welche $^1/_{10}$ der empirischen Chamäleonlösung gleich ist, indem man 0·1 g Eisendraht, oder einfacher 0·7 g Eisendoppelsalz mit Schwefelsäure zu 100 cbcm löst und mit dieser Flüssigkeit aus der in $^1/_{10}$ cbcm getheilten Handpipette (Fig. 48, S. 34) die rothe Farbe eben wieder wegnimmt. Die verbrauchten Cubikcentimeter stellen Milligramme Eisen vor und man zieht sie der an der Bürette abgelesenen Eisenmenge als Milligramme ab. Eine solche Flüssigkeit mit 0·7g Eisensalz und etwas Schwefelsäure zu 100 cbcm kann man längere Zeit vorräthig halten, wenn man ein kleines Stückchen amalgamirtes reines Zink hineinlegt.

Eisen.

Wenn m Gramm Eisen $= k$ cbcm Chamäleon sind, so ist 1 cbcm Chamäleon $= \frac{m}{k}$ Gramm metallisches Eisen.

Metall. Eisen × 1·2857 = Eisenoxydul.
„ „ × 1·4286 = Eisenoxyd.
„ „ × 2·0714 = kohlens. Eisenoxydul.
„ „ × 4·9643 = kryst. Eisenvitriol.

$$\text{Metall. Eisen} \times \frac{\text{Atomgewicht}}{28} = \text{jeder Eisenverbindung, die 1 At. Eisen enthält.}$$

$$\text{Metall. Eisen} \times \frac{\text{Atomgewicht}}{56} = \text{jeder Eisenverbindung, die 2 At. Eisen enthält.}$$

$$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 9}{7} = \text{Eisenoxydul.}$$

$$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 10}{7} = \text{Eisenoxyd.}$$

$$\frac{\text{Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak}}{7} = \text{metall. Eisen.}$$

Digitized by Google

Das Eisen wird zweckmässig mit Eisen oder Eisendoppelsalz gemessen. Sucht man metallisches Eisen und hat man den Titer mit Eisendraht genommen, so ist die Berechnung eine einfache Proportion. Wenn gleiche Mengen Eisen mit Chamäleon gleiche Zahlen geben, so bedarf es keines Beweises für die Richtigkeit der Resultate.

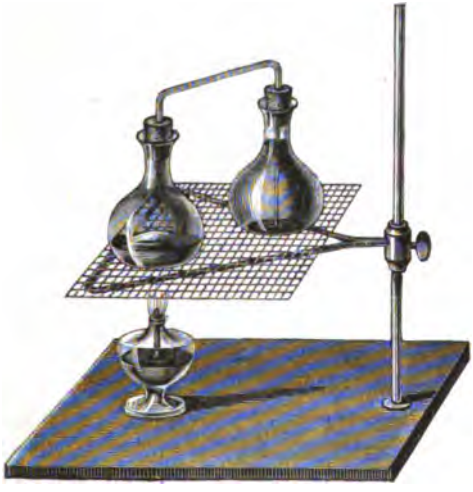
Enthält die zu untersuchende Substanz das Eisen als Oxydul, so ist sie nach dem Lösen zur Messung bereit.

Enthält sie Oxyd, so muss dies erst zu Oxydul reducirt werden.

Enthält sie Oxydul und Oxyd, die man einzeln bestimmen will, so bestimmt man nach der Lösung zuerst das Oxydul, dann reducirt man die Lösung einer gleichen Menge zu Oxydul, und erhält das Oxyd, wenn man von dem Ganzen das Oxydul abzieht.

Bei dem Auflösen einer Substanz, welche Eisenoxydul enthält, das für sich bestimmt werden soll, muss man während der Lösung jede Oxydation vermeiden. Dazu dient am besten der kleine Apparat Fig. 95. In die Flasche zur Linken kommt die zu lösende Substanz mit starker Salzsäure. Man wirft eine kleine Menge doppelt kohlensaures Natron oder Magnesit hinein, verstopft sogleich, und lässt die Gasarten durch die zweite Flasche, welche destillirtes Wasser enthält, entweichen. Die erste Flasche wird erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Im ersten Augenblick füllt sich die Flasche mit kohlensaurem Gase an, welches die Luft verdrängt; nachher bilden sich Dämpfe, welche dies Gas wieder verdrängen, so dass Luft nicht hinzu kommt. Zieht man die Flamme weg, so verdichten sich die Dämpfe und das destillirte Wasser steigt stürmisch in das Lösungskölbchen über. Die Flüssigkeit wird dadurch so weit verdünnt und abgekühlt, dass man sie, in ein passendes Glas übergegossen, sogleich ausmessen kann. Will man alles zu Oxydul reduciren, so ist diese Sorgfalt nicht einmal nothwendig.

Fig. 95.



Lösung des Eisenerzes.

Die Reduction des Oxydes zu Oxydul geschieht am besten mit metallischem Zink. Dies muss natürlich möglichst eisenfrei sein, weil sich sonst sein Eisengehalt mit bestimmt. Das gewöhnliche Zink ist meistens in Eisen ausgegossen oder in eisernen Gefässen zusammengeschmolzen

Digitized by Google

und enthält dadurch eine merkbare Menge Eisen. Bei der Zinkdestillation im Grossen kann man aus den thönernen Vorstössen Zink abnehmen, welches kein Eisen berührt hat. Diese sogenannten Zinkmännchen sind zu der Reduction rein genug. Sie enthalten meistens eine unbedeutende Spur Eisen, die sich durch Entfärben einiger Tropfen Chamäleonlösung verräth, wenn man eine Menge von 2 bis 3 g Zink in destillirter Schwefelsäure aufgelöst hat. Man kann aber auch aus chemischen Fabriken chemisch reines Zink erhalten, und dies ist immer vorzuziehen. Man hat mehrere Arten, die Reduction durch Zink zu bewirken.

Man wirft in die concentrirte noch heisse salzsaure Lösung kleine Stückchen Zink ein, die sich mit stürmischer Wasserstoffentwicklung lösen. Sobald ein Körnchen gelöst ist, muss man ein neues hinzufügen, weil sonst wieder Oxydation eintritt oder wenigstens die Reduction still steht. Die Reduction geht zwar schnell vor sich, allein sie fordert doch eine längere Aufmerksamkeit. Die vollständige Reduction erkennt man an der vollkommenen Farblosigkeit der Flüssigkeit oder durch einen Versuch mit Schwefelcyankalium, wenn man einen in die Eisenlösung eingetauchten dünnen Glasstab in ein Reagenzgläschen mit Schwefelcyankaliumlösung eintaucht. Hierbei darf keine stärkere Röthung stattfinden. Zu dieser Reductionsmethode löst man den Körper am besten in einer etwas weiten Probirröhre, die man während der Einwirkung schief einklemmt. Es entsteht dann von selbst ein lebhaftes Kreisen der Flüssigkeit, welches alle Theile derselben an das Zink bringt.

Fig. 96.

Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

Die langsame Reduction geschieht in einer verdünnten und kalten Flüssigkeit. Sie dauert zwar etwas längere Zeit, allein man kann auch den Versuch sich selbst überlassen, und ihn nachher zu jeder Zeit der Messung unterwerfen. Sie geschieht in einem Glaszylinder, auf dessen Boden man einige grössere Stücke amalgamirten Zinkes wirft, und darauf einen grossen Platinspatel setzt. Der Wasserstoff entwickelt sich am Platin und die Reduction geht sowohl auf dem Platin als auf dem Zinke vor sich.

Schnell und sicher macht man die Reduction in einer Flasche, welche eine so grosse Menge amalgamirter Zinkstücke enthält, dass die verdünnte Flüssigkeit sie eben nur überragt. Es entwickelt sich wenig Wasserstoffgas und dennoch geht die Reduction kräftig vor sich, weil der als Gas entwickelte Wasserstoff überhaupt nicht wirkt. Man bedeckt die Flasche mit einer Glasplatte, um Luftwechsel zu verhindern.

Digitized by Google

Den Abgang des Zinkes ersetzt man von Zeit zu Zeit mit einigen neuen Stücken und einigen Tropfen Quecksilber, wodurch die Stücke glänzend erscheinen. Eine solche Reductionsflasche ist sehr bequem, immer bereit, wenn man in den Zwischenzeiten die Stücke hoch mit Wasser bedeckt und mit einigen Tropfen kohlensauren Ammoniaks aufbewahrt. Die Amalgamation hat den Vortheil, dass sich nicht viel mehr Zink löst, als dem Eisenoxyd entspricht, indem eine verdünnte Säure das amalgamirte Zink nicht angreift, während bei nicht amalgamirtem Zink zuletzt alle Säure mit Zinkoxyd gesättigt wird.

Sehr rasch führt sich die Reduction des Eisenoxydes durch Zink in einer bedeckten Platinschale mit sehr wenig Zink aus. Es entsteht ein galvanisches Element und die ganze bedeckte Bodenfläche der Platinschale entwickelt Wasserstoff und reducirt.

Sucht man den Gehalt an metallischem Eisen, so nimmt man den Titer mit 0·1 g Eisendraht oder mit 0·7 g Eisendoppelsalz. Ein concretes Beispiel gibt Gelegenheit, sämmtliche Berechnungen in Ausführung zu bringen.

Titerstellung:

0·7 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak erforderten 17·3 cbcm Chamäleon.

0·7 g Eisendoppelsalz sind = 0·1 g Eisen, also ist 1 cbcm Chamäleon = $\frac{0{\cdot}1}{17{\cdot}3} = 0{\cdot}00578$ g Fe; von der empirischen Flüssigkeit hatten 10 cbcm verbraucht werden sollen, also $17{\cdot}3\ x = 10$, darnach der Factor für obige Flüssigkeit = $\frac{10}{17{\cdot}3} = 0{\cdot}578$.

Analyse: 1 g Eisenvitriol gebrauchte 32·6 cbcm Chamäleon; wie viel Eisen enthält derselbe?

Nach obigem Titer berechnet: 32·6 mal 0·00578 geben 0·188428 g Eisen oder 18·84 Proc., oder: $32{\cdot}6 \times 0{\cdot}578 = 18{\cdot}84$ cbcm = 0·1884 g Fe = 18·84 Proc. Fe; nach der Formel 18·73 Proc. Fe.

Die specielle Anwendung auf Eisenerze und Schlacken im angewandten Theile.

Von der ungemeinen Schärfe der Eisenbestimmung durch Chamäleon möge hier noch ein Beispiel folgen. Es waren zwei Flüssigkeiten frisch bereitet aus $^1/_{100}$ Atom übermangansaurem Kali = 1·581 g auf das Liter, und von $^{10}/_{100}$ At. = 19·6 g Eisendoppelsalz, weil die Uebermangansäure 5 At. Sauerstoff abgibt, und das Eisenoxydul nur $^1/_2$ At. aufnimmt. Beide Flüssigkeiten waren äquivalent. Es wurden

Digitized by Google

Genommen Eisenlösung	Enthält	Gebraucht Manganlösung	Gefunden
1 cbcm	0·00028 g Fe	1 cbcm	0·000280 g Fe
1·4 „	0·000392 „ „	1·4 „	0·000392 „ „
1·8 „	0·000504 „ „	2 „	0·000560 „ „
3·2 „	0·000896 „ „	3·2 „	0·000896 „ „
4·8 „	0·001344 „ „	4·8 „	0·001344 „ „
8 „	0·00224 „ „	8·2 „	0·002296 „ „
8·8 „	0·002464 „ „	8·9 „	0·002492 „ „
20 „	0·00560 „ „	20·2 „	0·005684 „ „
25 „	0·00700 „ „	25·2 „	0·007056 „ „
30·8 „	0·008624 „ „	31 „	0·008680 „ „

Es erhellt aus diesen Zahlen, dass diese Bestimmung des Eisens zu den schärfsten gehört, die überhaupt in der analytischen Chemie vorkommen, und dass sie die Gewichtsanalyse um ein Bedeutendes überragt. Wenn man zu 100 cbcm Wasser einige Tropfen reine Schwefelsäure setzt, und dann 1 Tropfen obiger Chamäleonlösung zusetzt, so ist die Röthung schon sichtbar, bei 2 Tropfen aber ganz deutlich. 2 Tropfen sind aber $^1/_{12}$ cbcm und die wirklich erreichbare Grösse der Schärfe wäre $\frac{0{\cdot}00028}{12}$ = 0·000023 g, d. h. etwa $^1/_{50}$ Milligramm Eisen. Es wird sich deshalb die Eisenbestimmung mit sehr verdünntem Chamäleon ganz besonders empfehlen, wenn man mit sehr kleinen Mengen Eisen zu thun hat, wie bei Brunnenwasser, Mineralwasser, Pflanzenaschen, Blutasche, rohem schwefelsaurem Natron, Mergel, Mineralanalysen u. s. w., und da würde die Reduction in der Platinschale mit wenig Zink anzuwenden sein.

Ist das Eisen sehr stark verdünnt, wie in Brunnenwassern, Mineralwasser, Salzlösungen, so muss man es erst ausscheiden. Dies kann nach Eindampfen mit wenig Salzsäure am besten durch Fällen mit Schwefelnatrium geschehen. Durch Erhitzen bis zum Kochen ballt sich das schwarze Schwefeleisen in Flocken zusammen, welche leicht durch das Filtrum getrennt werden können. Sie werden mit kochend heissem Wasser ausgesüsst, mit der Vorsicht, dass sie niemals frei an der Luft liegen, sondern immer unter Wasser sind. Den schwarzen Niederschlag kann man in einer Kochflasche durch Schwefelsäure zersetzen, bis der Geruch von Schwefelwasserstoff verschwunden ist, und dann unmittelbar nach Abkühlung ausmessen, oder man zersetzt mit schwefelsaurem Eisenoxyd, wo dann aber 3 At. Eisenoxydul gemessen werden:

$$FeS + Fe_2O_3 = 3\,FeO + S.$$

Man hat also nur den dritten Theil des Chamäleons in Rechnung zu bringen.

Digitized by Google

Fällen mit Blutlaugensalz, Zersetzen des Berlinerblaus mit Kali und Messen des in der Flüssigkeit enthaltenen Blutlaugensalzes ist zu weitläufig und auch etwas unsicher.

Mangan.

$$Fe \times 0{\cdot}491 = Mn$$
$$Fe \times 0{\cdot}634 = MnO$$
$$Fe \times 0{\cdot}777 = MnO_2.$$

Die Manganerze werden ausführlich im angewandten Theile besprochen. Es handelt sich hier nur um die Bestimmung des Mangans, wenn es im Laufe der Analyse als Manganhyperoxyd ausgeschieden ist. Dies geschieht durch Erhitzen der Lösung des Oxyduls mit unterchlorigsaurem Natron unter Zusatz von ätzendem Alkali. Das ausgewaschene Hyperoxyd wird sammt dem Filtrum in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und Portionen von 0·7 g Eisendoppelsalz zugesetzt, bis nach einiger Digestion die schwarze Farbe verschwunden ist, und eine Probe mit Kaliumeisencyanid Ueberschuss von Eisenoxydul anzeigt. Es wird stärker verdünnt und mit empirischer Chamäleonlösung zurückgemessen. Die zugesetzten Mengen von Eisendoppelsalz werden jede mit 0·100 g Fe in Ansatz gebracht und davon das rückgemessene abgezogen. Der Rest gibt mit einem der obigen Factoren die gewünschte Verbindung. Uebrigens ist die jodometrische Bestimmung noch schärfer.

Hyperoxyde.

Alle Hyperoxyde, welche mit Salzsäure Chlor geben, können durch Behandeln mit gewogenen Mengen des Eisendoppelsalzes und Rückmessen mit Chamäleon bestimmt werden. Das Manganhyperoxyd oder der Braunstein ist das einzige in der Natur vorkommende, bei welchem eine Bestimmungsmethode wegen der zugleich vorhandenen Verunreinigungen einen praktischen Werth hat. Die übrigen Hyperoxyde, wie von Kobalt, Nickel, Blei, Silber müssen erst durch den Gang der Analyse rein ausgeschieden werden, und können dann auch unmittelbar gewogen werden, sei es als solche oder nachdem durch Glühen oder Reduction mit Wasserstoff eine bestimmte Verbindung entstanden ist. Auch hier ist

Digitized by Google

die jodometrische Bestimmung vorzuziehen. Kobalthyperoxyd kann wegen der röthlichen Farbe seines Chlorürs überhaupt nicht mit Chamäleon gemessen werden.

Uebermangansäure.

$$Fe \times 0{\cdot}3964 = Mn_2O_7$$
$$Fe \times 0{\cdot}5646 = Mn_2O_7, KO.$$

Die Titerstellung des Chamäleons ist zugleich seine Analyse in Bezug auf seinen Gehalt an Uebermangansäure. Diese, Mn_2O_7, wird zu 2 At. Manganoxydul Mn_2O_2 zersetzt, und gibt 5 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren 5 At. Oxalsäure oder 10 At. Eisenoxydul, also der Factor $= \frac{1 \text{ At. } Mn_2O_7}{10 \text{ At. Fe}} = \frac{111}{280} = 0{\cdot}3964$.

Wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an Uebermangansäure bestimmt werden soll, so fügt man Portionen von 0·7 g Eisendoppelsalz und Schwefelsäure hinzu, bis die Farbe vernichtet ist, und geht dann rückwärts mit empirischer Chamäleonlösung, bis Röthung eintritt. Von der im Eisendoppelsalz enthaltenen Eisenmenge zieht man diejenige ab, welche der Chamäleonlösung entspricht, und den Rest Eisen berechnet man mit obigen Factoren auf Uebermangansäure oder das Kalisalz.

0·5 g übermangansaures Kali mit viel Schwefelsäure erhielt 6·3 g Eisendoppelsalz = 0·900 g Fe; dagegen 1·5 cbcm empirisches Chamäleon = 0·015 g Fe; also verbraucht 0·885 g Fe; diese × 0·3964 geben 0·350824 g Uebermangansäure; nach der Formel 0·35104 g. Es liegt auch hierin eine Bestätigung der Zusammensetzung der Uebermangansäure.

Oxalsäure.

$$Fe \times 0{\cdot}643 = C_2O_3$$
$$Fe \times 1{\cdot}125 = C_2O_3, 3\,HO.$$

Es bedarf keines ferneren Beweises, dass man Oxalsäure mit Chamäleon messen könne, wenn das Chamäleon mit Oxalsäure titrirt ist. Es findet also hier das Prinzip des Messens eines Körpers mit ihm selbst statt.

Oxalsaure Salze werden abgewogen, in viel Wasser gelöst (1 Theil in 400), mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann mit Chamäleon roth titrirt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon werden nach

Digitized by Google

dem bekannten Titer auf Cubikcentimeter Normaloxalsäure reducirt und diese auf den Körper berechnet. Die Resultate sind so genau, als der Titer des Chamäleons richtig genommen ist.

Ich will nur ein Beispiel anführen: 1 g neutrales trocknes oxalsaures Natron wurde in destillirtem Wasser gelöst und zu 500 cbcm verdünnt. Davon wurden jedesmal 100 cbcm herauspipettirt und mit Chamäleon bis zum Erscheinen der rosenrothen Farbe versetzt.

Es wurden verbraucht:

1. 16·2
2. 16·2
3. 16·2 cbcm Chamäleon,

also auf die ganze Menge 81 cbcm.

Diese nach dem Tagestiter auf Normaloxalsäure reducirt, gaben 14·945 cbcm Normaloxalsäure, und diese mit 0·067 ($NaO + C_2O_3 = 67$) multiplicirt, geben 1·00132 g statt 1 g oxalsaures Natron. Da hier das ganze Gewicht herauskommt, so folgt daraus, dass das Salz wasserleer ist.

Die in Wasser unlöslichen oxalsauren Salze lösen sich in Salzsäure oder besser Schwefelsäure und lassen sich dann mit empirischer Chamäleonlösung bestimmen, und nach obigen Eisenfactoren berechnen.

K a l k.

$$Fe \times 0{\cdot}5 = CaO$$
$$Fe \times 0{\cdot}893 = CaO, CO_2.$$

Die Oxalsäure, welche mit dem Kalke ein sehr schwer lösliches Salz von gleichbleibender Zusammensetzung bildet, gestattet den Kalk aus allen seinen Verbindungen auszuscheiden, und mit sehr grosser Schärfe zu bestimmen, selbst wenn nur kleine Mengen davon vorhanden sind.

Der Kalk wird aus seinen Lösungen nach den bekannten Regeln der analytischen Chemie mit gelösten oxalsauren Salzen zu einer gewissen Zeit gefällt, und diese tritt bei den Mineralanalysen und bei Mineralwasseranalysen ein, nachdem Eisenoxyd und Thonerde aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt sind und filtrirt worden ist. Den Niederschlag des oxalsauren Kalkes sammelt man auf einem Filtrum und wäscht aus. Man spritzt ihn, so lange er noch feucht ist, mit einem Wasserstrahl in ein Becherglas, setzt viel Wasser und Schwefelsäure zu, so dass sich der gebildete Gyps grösstentheils löst, und misst die Oxalsäure mit Chamäleon aus.

Es ist sicherer den oxalsauren Kalk direct, als durch Restanalyse aus der überstehenden klaren Flüssigkeit zu bestimmen.

Eine Restmethode dieser Art wird mehrfach Kraut zugeschrieben auf eine Publikation im Chemischen Centralblatt von 1856, S. 136. Dies

Digitized by Google

ist jedoch unrichtig, da sie schon ausführlich in der ersten Auflage dieses Werkes, aus 1855 S. 187, beschrieben und mit Analysen belegt ist.

Noch unmittelbarer nimmt man den Titer mit gewogenem oxalsaurem Kalk. Indem man nun einerseits den oxalsauren Kalk mit Chamäleon titrirt, andererseits durch Glühen von oxalsaurem Kalk das Gewicht des ihm entsprechenden kohlensauren Kalkes findet, erhält man unmittelbar den Werth des Chamäleon in kohlensaurem oder reinem Kalk ausgedrückt. Man wird dadurch ganz unabhängig von dem Titer der Chamäleonlösung.

Beispiel: 1 *g* oxalsaurer Kalk hinterliess geglüht 0·674 *g* kohlensauren Kalk; 1 *g* oxalsaurer Kalk mit Chamäleon ausgemessen erforderte 75 cbcm desselben. Es sind also 75 cbcm desselben = 0·674 *g* kohlensaurem Kalk, also 1 cbcm $= \frac{0{\cdot}674}{75} = 0{\cdot}009$ *g* kohlensaurem Kalk.

Den oxalsauren Kalk stellt man durch Fällen von Chlorkalcium mit Oxalsäure unter Zusatz von Ammoniak dar. Man lässt ihn längere Zeit warm stehen, bringt auf ein glattes Filtrum und wäscht mit Filtrirpapier bedeckt mit destillirtem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr von Silberlösung getrübt wird. Man trockne an einem mild warmen Ort, bis keine Gewichtsänderung mehr stattfindet. Das lufttrockne Salz ist $C_2O_3, CaO + 2HO$.

Der Vorzug vor dem Wägen besteht darin, dass man keine Filteraschen abzuziehen hat, die man nicht genau kennt, und das Filtrum nicht zu trocknen hat.

Blei.

$$Fe \times 1{\cdot}849 = Pb.$$

Das Blei kann durch die zugleich mit gefällte Oxalsäure mit Chamäleon bestimmt werden. Es kommt dabei auf eine möglichst vollständige Fällung des Bleies an. Das oxalsaure Bleioxyd bildet einen weissen sich leicht absetzenden Niederschlag, der durch längeres Stehen, rascher aber und vollständiger durch Erhitzen bis zum Kochen, dicht und krystallinisch wird und dann einen sehr kleinen Raum einnimmt. In freien Säuren, auch in Essigsäure und essigsauren Salzen ist er ansehnlich löslich; es muss also die Gegenwart von Essigsäure und ihren Salzen grundsätzlich vermieden werden. Etwa vorhandene freie Salpetersäure muss mit reinem kohlensaurem Natron, jedoch nicht bis zur Bildung eines Niederschlages, abgestumpft werden. Das Salz ist am schwersten löslich in einer Flüssigkeit, die überschüssige freie Oxalsäure enthält.

Digitized by Google

Die Bleiverbindung wird in salpetersaure Lösung gebracht, die freie Säure möglichst vermieden oder abgestumpft und dann stark verdünnt siedend mit viel Oxalsäure gefällt, etwa $^1/_3$ des Volums Weingeist zugesetzt, und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wird mit wenig Wasser, noch besser mit verdünntem Weingeist, zuletzt aber wieder mit Wasser ausgesüsst, vom Filtrum in ein Becherglas gespritzt, was sehr leicht und vollständig geht, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach gelinder Erwärmung mit Chamäleon ausgemessen. Der weisse Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd ist nicht im Geringsten der Beobachtung des Endes hinderlich. Das Filtrum bringt man zuletzt mit in die Flüssigkeit.

2 *g* salpetersaures Bleioxyd in dieser Weise gemessen erforderten 67·5 cbcm empirisches Chamäleon = 0·675 *g* Eisen, und dies mit 1·849 multiplicirt gibt 1·248 *g* Blei; nach der Formel 1·251 *g*.

Sehr leicht kann man das Verfahren in eine Restmethode verwandeln, wobei die Filtration vermieden wird. Man versetzt die möglichst neutrale salpetersaure Bleilösung in einer 300 cbcm Flasche mit einer gemessenen jedenfalls überschüssigen Menge Normaloxalsäure, kocht auf, lässt etwas erkalten und füllt bis an die Marke an. 100 cbcm der klaren überstehenden Flüssigkeit werden herausgenommen, mit Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleon ausgemessen. Hat man die Oxalsäure in gewogenen Mengen von 0·225 *g* = 0·2 *g* Fe, oder von 0·450 *g* = 0·4 *g* Fe hinzugefügt, und zieht nun die dreifache Menge der auf 100 cbcm verbrauchten Chamäleonmenge in Eisen ausgedrückt von der in Oxalsäure zugesetzten Menge in Eisen ausgedrückt ab, so gibt der Rest mit 1·849 *g* multiplicirt die Menge des Bleies an. Es ist übrigens dann die Bestimmung eine Restmethode, die immer der directen Ausmessung nachzusetzen ist.

Viel unlöslicher als oxalsaures Bleioxyd ist das chromsaure, in Wasser und Essigsäure ganz unlöslich, dagegen löslich in Salpetersäure und durch Salzsäure zersetzbar. Man hat das ausgewaschene chromsaure Bleioxyd mit Eisendoppelsalz und Schwefelsäure zu zersetzen empfohlen und nach Zurückmessen des Eisensalzes aus der oxydirten Menge dieses Salzes das Blei berechnet. Die Zersetzung des chromsauren Bleioxyds durch Eisendoppelsalz geht aber sehr langsam, nicht ohne Erwärmung vor sich, und es bleibt zuletzt immer noch ein gelblich gefärbtes, schwefelsaures Bleioxyd, oder Chlorblei bei Salzsäure, übrig. Es ist dabei eine theilweise Oxydation des Eisenoxyduls nicht zu vermeiden, weshalb diese Methode keine Empfehlung verdient. Der Factor gegen Eisen würde in diesem Falle $\frac{1 \text{ At. Pb}}{3 \text{ At. Fe}} = \frac{103{\cdot}57}{84} = 1{\cdot}233$ sein.

Digitized by Google

Wismuth.

$$Fe \times 1{\cdot}238 = Bi.$$

Das chromsaure Wismuthoxyd ist in Wasser und einer Flüssigkeit, die etwas überschüssiges Ammoniak enthält, ganz unlöslich. Es kommt also darauf an, das Wismuthoxyd als chromsaures Salz abzuscheiden, mit gewogenen Mengen des Eisendoppelsalzes zu zersetzen und den Rest des letztern mit Chamäleon zurückzumessen. Die Wismuthverbindung muss zuerst in Lösung gebracht werden, was bekanntlich durch erwärmte verdünnte Salpetersäure geschieht. Befindet sie sich schon in Lösung, so ist in beiden Fällen die freie Säure soweit durch Ammoniak abzustumpfen, dass ein anfangender Niederschlag entsteht, der aber durch wenige Tropfen Salpetersäure wieder in Lösung gebracht wird. Man fügt nun eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali dazu und erhitzt, wodurch der Niederschlag eine dem chromsauren Bleioxyd ähnliche tief gelbe Farbe annimmt und sich leicht absetzt. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit giesst man eine Kleinigkeit in ein Uhrglas ab und prüft, ob sie mit Ammoniak oder chromsaurem Kali noch einen Niederschlag giebt. Wenn beides nicht mehr der Fall ist, und ein kleiner Ueberschuss von chromsaurem Kali in der Lösung vorhanden ist, erhitzt man noch einmal, bringt auf ein Filtrum, und süsst mit heissem Wasser aus, bis die abfliessende Flüssigkeit ganz farblos ist, was zugleich die Unlöslichkeit des Niederschlags beweist. Dieses wird mit heissem Wasser in ein Becherglas abgespritzt und dazu gewogene Mengen Eisendoppelsalz und Schwefelsäure hinzugefügt, bis unter Erwärmung der ganze Niederschlag sich gelöst hat und die Flüssigkeit von dem gebildeten Chromchlorid eine rein grüne Farbe angenommen hat. Man filtrirt sie durch dasselbe Filtrum, auf welchem der Niederschlag ausgewaschen wurde, um die Reste des chromsauren Wismuthoxydes aufzunehmen, süsst aus, und misst den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon zurück. Das chromsaure Wismuthoxyd hat die Zusammensetzung $BiO_3, 2CrO_3 = 332{\cdot}48$ und darin ist 1 At. Wismuth $= 208$ enthalten. Die 2 At. Chromsäure geben 3 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren 6 At. Eisenoxydul, in welchen 6 At. metallisches Eisen enthalten sind. Es sind also 208 Wismuth $= 6 \times 28 = 168$ Eisen, und nach dem Ansatz $168\ x = 208$, woraus $x = \frac{208}{168} = 1{\cdot}238$. Man muss nun das Eisen mit dieser Zahl multipliciren, um das Gewicht des Wismuths zu erhalten. Das verbrauchte Eisen ist aber aus dem Eisendoppelsalz bekannt, von dem es bekanntlich $^1/_7$ ausmacht.

Die Zersetzung des chromsauren Wismuthoxyds durch Eisensalz geht leichter als durch Jodkalium und Salzsäure. Ein Ueberschuss von

Digitized by Google

Eisenoxydul in der zu messenden Flüssigkeit wird durch einen Tropfen Kaliumeisencyanid auf einem Porzellanteller erkannt. Ein solcher muss vorhanden sein, wenn alle Chromsäure zersetzt sein soll.

Kupfer.

Aus metallischem Kupfer: $Fe \times 0{\cdot}565 = Cu$
Aus Kupferoxydul: $Fe \times 1{\cdot}130 = Cu$.

1. Gefälltes metallisches Kupfer wird mit saurem schwefelsaurem Eisenoxyd behandelt und das dadurch entstandene Eisenoxydul mit Chamäleon gemessen:

$$Fe_2O_3 + Cu = 2FeO \times CuO,$$

daher der constante Factor $\frac{1 \text{ At. Cu}}{2 \text{ At. Fe}} = 0{\cdot}565$.

Das Kupfer muss in schwefelsaurer Lösung oder als Chlorid vorhanden sein. Durch eine von oben hineingehangene Stange Zink wird das Kupfer als ein lockerer Schwamm ausgefällt. Dies ist vollständig geschehen, wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist und ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen mit Schwefelwasserstoffwasser auf einem Porzellanteller keine bräunliche Färbung mehr zeigt. Es wird nun die Flüssigkeit vorsichtig in ein Becherglas abgegossen, für den Fall, dass kleine Mengen Kupfer schwimmen sollten, mehr mal abgewaschen und dann mit überschüssigem schwefelsaurem Eisenoxyd und reiner Schwefelsäure so lange digerirt, bis alles zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst ist, stark verdünnt und mit Chamäleonlösung ausgemessen.

2. Kupferoxydul wird durch schwefelsaures Eisenoxyd und Schwefelsäure in Lösung gebracht und das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleon gemessen:

$$Fe_2O_3 + Cu_2O = 2FeO + 2Cu.$$

Hier kommen gleich viel Atome beider Metalle in Wechselwirkung; der anzuwendende Factor geht also aus $\frac{1 \text{ At. Cu}}{1 \text{ At. Fe}} = 1{\cdot}130$ hervor und ist dem entsprechend anzuwenden.

Um das Kupfer als Oxydul auszuscheiden, versetzt man seine Lösung, die hier auch Salpetersäure enthalten kann, mit Natronweinstein, dann mit Aetzkali, bis eine klare azurblaue Flüssigkeit entstanden ist, erwärmt bis nahe zum Sieden und fügt kleine Mengen Traubenzucker hinzu, bis ein lebhaft rothes Pulver sich ausgeschieden hat. Die vollständige Fäl-

Digitized by Google

lung des Kupfers erkennt man daran, dass die klar überstehende Flüssigkeit eine gelbliche Farbe zeigt von der Einwirkung des Alkalis auf den überschüssigen Traubenzucker. Man filtrirt ab und wäscht das rothe Kupferoxydul mit heissem Wasser aus. Dann spritzt man es in ein Becherglas, setzt schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure zu und misst mit der Chamäleonlösung aus, nachdem man zuletzt auch das Filtrum in die Flüssigkeit geworfen hat. 0·200 g Kupfer erforderten 17·8 cbcm empirisches Chamäleon = 0·178 g Fe, diese × 1·13 geben 0·20114 g Cu.

Das Kupferoxydul kann auch aus einer anderen Behandlung hervorgegangen sein. Wenn man die Kupferlösung mit Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Zinnchlorür wegnimmt, so fällt Kupferjodür als ein in überschüssigem Zinnchlorür unlöslicher gelbweisser Niederschlag heraus, der sich aber sehr schwer aussüssen lässt. Nachdem dies genügend geschehen, spritzt man ihn in ein Becherglas, versetzt die Flüssigkeit mit Aetzkali und erhitzt, wodurch das Kupferjodür in Kupferoxydul übergeht. Man bringt alles auf dasselbe Filtrum zurück, um auch die Reste des Kupferoxyduls zu zersetzen, wäscht aus und bringt das Kupferoxydul mit schwefelsaurem Eisenoxyd zusammen und verfährt weiter wie oben.

Hieran schliesst sich ein ähnliches Verfahren von E. Fleischer. Die Kupferlösung wird mit schwefligsaurem Natron behandelt und dann mit Rhodankalium versetzt, wodurch ein weisser Niederschlag von Kupferrhodanür entsteht. Derselbe geht beim Kochen gut zusammen und lässt sich leicht auswaschen. Nachdem dies geschehen, spritzt man ihn vom Filtrum in ein Becherglas und setzt Aetzkali hinzu. Die Farbe wird erst gelb, dann durch längeres Erhitzen röthlich. Nach dem Auswaschen auf demselben Filtrum wird er wieder in ein Becherglas abgespritzt, mit schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleon gemessen.

0·2 g Kupfer in dieser Weise behandelt erforderten 17·6 cbcm Chamäleonlösung = 0·176 g Fe, und mit 1·13 multiplicirt ergeben sich 0·19888 g Cu statt 0·200 g.

Die beiden letzten Methoden haben den Nachtheil zweier Filtrirungen und Auswaschungen, von deren Vollständigkeit das Resultat abhängt.

Nach demselben Factor berechnet sich auch die von Carl Mohr[1]) angegebene Bestimmung des Kupfers durch Fällung mit Eisendraht, wobei eine dem Kupfer entsprechende Menge Eisenoxydul gebildet wird. Diese wird mit Chamäleon ausgemessen:

$$CuO + Fe = FeO + Cu.$$

Die Kupferlösung muss neutral oder nur sehr wenig sauer sein, damit sich am Eisendraht kein Wasserstoff entwickle. Es sind bei diesem Vorgange zu viele Dinge ausgeschlossen, wie Salpetersäure, Eisen, andere Metalle etc., als dass die Methode Anwendung finden konnte.

[1]) Liebig's Annal. d. Chem. und Pharm. 92, 97.

Digitized by Google

Blutlaugensalz.

(Kaliumeisencyanür, $FeCy + 2KCy + 3HO = 211{\cdot}22$.)

$Fe \times 7{\cdot}543 =$ kryst. Blutlaugensalz.

Die Methode, das Blutlaugensalz durch Chamäleon zu bestimmen, ist von de Haen [1]) mitgetheilt worden. Er stellt den Titer des Chamäleons auf chemisch reines Blutlaugensalz und misst damit das unbekannte Salz. Es wird also dabei der Körper mit sich selbst gemessen. Es findet jedoch auch eine bestimmte Beziehung zu den übrigen Titern des Chamäleons statt. Das Blutlaugensalz ($FeCy + 2KaCy + 3$ aq.) verhält sich nämlich wie ein Eisenoxydulsalz und es geht das Eisencyanür ($FeCy$) in Cyanid (Fe_2Cy_3) über, wobei es also, wie aus der Formel ersichtlich, nur $^1/_2$ At. Cyan oder auf 2 At. Cyanür 1 At. Cyan aufzunehmen hat. Aus 2 At. Blutlaugensalz entsteht 1 At. Kaliumeisencyanid (Gmelin's rothes Blutlaugensalz), genau wie in der Darstellung dieses Salzes durch Chlor. 1 At. Cyankalium wird zersetzt, indem das Kalium sich mit dem Sauerstoff der Uebermangansäure zu Kali verbindet und sein Atom Cyan sich auf die 2 At. Eisencyanür wirft, wodurch das Fe_2Cy_3 entsteht. Es müssen also äquivalente Mengen Blutlaugensalz und metallisches Eisen zu Oxydul gelöst gleiche Mengen Chamäleon gebrauchen. Dies ist durch den Versuch bestätigt worden.

De Haen verlangt eine Lösung von reinem Blutlaugensalz, auf welche der Titer gestellt wird. Da aber diese Lösung bis jetzt keinen anderen Zweck und Gebrauch in der Maassanalyse gefunden hat, so scheint es überflüssig, die vielen bereits vorhandenen Flüssigkeiten noch durch eine neue zu vermehren, da derselbe Zweck auch durch Abwägen von reinem Salze erreicht werden kann.

Die Operation führt man nun in der folgenden Art aus: Das auf Blutlaugensalz zu prüfende Salz wird abgewogen, in Wasser gelöst und so stark verdünnt, dass ungefähr nur 0·1 g des Salzes auf 100 cbcm Flüssigkeit kommen. Dann wird stark mit Schwefelsäure angesäuert. Zu dieser Flüssigkeit wird das Chamäleon unter Schütteln oder Umrühren hinzugesetzt. Man mache diese Operation in einer sehr weissen Porzellanschale, worin man die Farbenveränderung am besten erkennen kann. Bei dem Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit milchig trübe, mit einem Stich ins Blaue. Durch Zusatz von Chamäleon, dessen Farbe augenblicklich verschwindet, entsteht von dem gebildeten Kaliumeisencyanid eine gelblich grüne, sehr lüstere Farbe, welche in Verbindung

[1]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 160.

Digitized by Google

mit der Trübung die grösste Aehnlichkeit mit den Urangläsern hat, die man in Glasläden findet. Später geht die Farbe etwas ins Grüne über, aber trotz der Trübung erkennt man die eigenthümliche Farbe des Chamäleons noch deutlich. Am anderen Tage ist alle Trübung verschwunden und die reine Farbe des rothen Blutlaugensalzes, dessen Lösung gelb ist, eingetreten. Wäre diese Trübung nicht, so würde man das Ferrocyankalium als Titersubstanz für Chamäleon gebrauchen können, wozu es auch vorgeschlagen ist. Es bleibt dadurch allerdings eine kleine Unsicherheit in der Beurtheilung der Erscheinung, und die von de Haen mitgetheilten Analysen haben nicht diejenige Uebereinstimmung, die man bei Anwendung chemisch reiner Stoffe erwarten kann. Die Resultate liegen nämlich zwischen 99·6 und 100·4 Proc., haben also eine Differenz von 0·8 Proc. Da beide Analysen mit chemisch reinem Salze angestellt waren, so nehmen sie den Rang einer Titerstellung ein, und es ist klar, dass der Titer selbst um die obige Grösse von 0·8 Proc. unsicher ist. Es liegt dies, wie bemerkt, in der Trübheit der Erscheinung.

1·533 *g* reines Blutlaugensalz erforderte 20·5 cbcm empirische Chamäleonlösung = 0·205 g Fe, und diese × 7·543 geben 1·538115 *g* Blutlaugensalz.

Man ersieht hieraus, dass man auch, ohne den Titer durch Blutlaugensalz selbst zu bestimmen, zu befriedigenden Resultaten gelangt. Für einen Blutlaugensalzfabrikanten, welcher wohl allein von dieser Titrirmethode ausgedehnten Gebrauch machen dürfte, ist es jedoch bequemer, eine titrirte Lösung von chemisch reinem Blutlaugensalz vorräthig zu halten. Es verhält sich alsdann die Reinheit der Salze wie die zur Hervorbringung der rothen Farbe nöthigen Cubikcentimeter Chamäleon.

Gesetzt, man habe auf eine gewisse Menge reines Blutlaugensalz 80 cbcm Chamäleon verbraucht und auf die gleiche Menge unreines nur 70, so ist die procentische Reinheit $\frac{70}{80}$.

Setzt man, um Procente zu erhalten,

$$\frac{70}{80} = \frac{x}{100}, \text{ so ist } x = \frac{70 \,.\, 100}{80} = 87{\cdot}5 \text{ Proc.}$$

Um den Blutlaugensalzgehalt einer Lauge, die noch andere Stoffe enthält, welche auf Chamäleon wirken, zu bestimmen, fällt man, nach E. Erlenmeyer, die schwach angesäuerte Lösung mit Eisenchlorid, lässt eine Zeitlang absetzen, wäscht den Niederschlag aus, zersetzt ihn mit der kleinsten Menge ätzenden Alkalis, filtrirt von dem Eisenoxyde ab, versetzt mit Schwefelsäure und misst mit Chamäleonlösung aus. Um die Richtigkeit der Voraussetzung zu prüfen, löste ich 1 g reines Blutlaugensalz in Wasser, fällte es mit Eisenchlorid, zersetzte das ausgewaschene Berlinerblau mit Kalihydrat und bestimmte die dazu nothwendige Menge Chamäleon, welche = 24·1 cbcm war. 1 g desselben

Digitized by Google

Blutlaugensalzes direct mit Schwefelsäure und Chamäleon gemessen erforderte 24 cbcm, also eine gleiche Menge. Vergleiche übrigens den folgenden Artikel.

Berlinerblau, Pariserblau.

(Eisencyanürcyanid.)

Fe × 7·69 = Pariserblau.

Die Tiefe der Farbe dieses Stoffes hängt von der darin enthaltenen Menge der reinen Verbindung ab. Die Titersubstanz ist reines Pariserblau, welches man sich zu diesem Zwecke selbst darstellt. Man löse reines Blutlaugensalz, versetze es mit einer etwas überschüssigen Menge Eisenchlorid und lasse die stark verdünnte Flüssigkeit erwärmt stehen, bis sich der Niederschlag absetzt. Ein Zusatz von Salmiak befördert dies. Man giesst einigemal ab, bringt dann den Niederschlag auf ein befeuchtetes Filtrum, wovon gewöhnlich eine schwach blau oder grün gefärbte Flüssigkeit abläuft. Man prüft mit Blutlaugensalz, ob Eisenchlorid im Filtrat noch etwas vorwaltet. Es wird so lange ausgewaschen, bis das Filtrat kein Eisenchlorid mehr anzeigt. Gegen Ende löst sich der Niederschlag wieder auf, wenn alle Salze ausgewaschen sind, und dann hört man auf. Das Auswaschen ist eine langwierige Arbeit, weil das Berlinerblau als colloidale Substanz das Filtrum stark verstopft. Nach dem völligen Trocknen über Chlorkalcium pulvert man die Kuchen und bewahrt sie unter gutem Verschlusse auf. Zur Titerstellung des Chamäleons wägt man 1 oder 2 g ab, zerreibt sie in einem Mörser zu einem Schlamm und giesst diesen in eine Kochgasche oder ein Becherglas. Den Mörser spült man mit etwas Kali- oder Natronhydrat nach, wodurch sogleich die blaue Farbe in Braun übergeht. In die Kochflasche gibt man noch soviel Alkalihydrat, bis unter starker Erwärmung das Eisenoxyd sich mit seiner eigenen Farbe scheidet. Eine Probe mit rothem Lackmuspapier muss freies Alkali zeigen. Man filtrirt, wäscht aus, was sehr leicht geht, versetzt das Filtrat mit überschüssiger Schwefelsäure und misst mit Chamäleon aus.

Das zu prüfende Berlinerblau wird in gleicher Weise behandelt, wobei die fremden Stoffe, Thonerde, Gyps, Schwerspath, unwirksam sind. Hat man gleiche Mengen von reinem und unreinem Berlinerblau verwendet, und auf das reine a cbcm, auf das unreine b cbcm verwendet, so ist der Procentgehalt des zu prüfenden $\frac{b \cdot 100}{a}$.

Digitized by Google

1 g selbstbereitetes reines Pariserblau erforderte 24·28 cbcm Chamäleon; ein käufliches sehr schön kupferroth aussehendes Pariserblau verbrauchte auf dieselbe Menge 22·8 cbcm, sein Gehalt ist also $\frac{22{\cdot}8 \,.\, 100}{24{\cdot}28}$ = 93·9 Proc. reines Blau.

Das Berlinerblau ist eine ganz unbestimmte Verbindung, deren Wassergehalt man nicht einmal genau feststellen kann. Sehr reines gibt mit Kali zersetzt 28·32 Proc. Eisenoxyd.

Ein selbstbereitetes kupferglänzendes Pariserblau gab als Mittel von drei gut stimmenden Versuchen mit empirischer Chamäleonlösung den Factor: Fe × 7·69 Pariserblau. Theoretisch würde dieser Factor aus $Fe_3Cy_4 = \frac{188}{28} = 6{\cdot}714$ sein. Das Pariserblau enthält aber immer eine gewisse Menge Blutlaugensalz, welches ebenfalls oxydirt wird.

Kaliumeisencyanid.

Rothes Blutlaugensalz. Gmelin's Salz.

$$Fe_2Cy_3 + 3\,KaCy = 329{\cdot}33.$$

Fe × 11·76 = Kaliumeisencyanid.

Das rothe Blutlaugensalz muss zuerst in das gelbe verwandelt werden.

Am besten geht die Reduction durch eine Lösung von Eisenvitriol vor sich. Man versetzt das Kaliumeisencyanid stark mit Aetzkali, erhitzt zum Kochen und giesst eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol hinein. Anfänglich schlägt sich reines gelbes Eisenoxyd nieder, durch ferneren Zusatz auch Oxydul, welches mit dem Eisenoxyd durch Kochen in schwarzes Oxydoxydul übergeht. Da dieser Niederschlag sich nicht so leicht absetzt, wenigstens nicht vollständig, so ist es am einfachsten, zu 300 cbcm zu verdünnen und davon zwei Proben von 100 cbcm abzufiltriren, welche angesäuert gemessen werden. Ein Zeichen der vollständigen Reduction des Kaliumeisencyanids ist einerseits die Farblosigkeit der Flüssigkeit an den Wänden, andererseits die schwarze Farbe des Niederschlags, welche beweist, dass zur vollständigen Oxydation keine genügende Menge Kaliumeisencyanid mehr vorhanden sei. Man titrirt das Ferrocyankalium, was nun in der Lösung ist, nach starker Ansäuerung mit Salzsäure, am besten in einer gestielten Porzellanschale, weil man darin den Farbenwechsel am deutlichsten erkennt.

Digitized by Google

Wilhelm Gintl[1]) empfiehlt zweckmässig zur Reduction des Kaliumeisencyanids das Natriumamalgam in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit, und zwar in einem mehr hohen als weiten Gefässe. In einer schief gelegten Probirröhre findet am besten jener Kreisstrom statt, welcher alle Theile der Flüssigkeit an den Boden bringt. Ohne Anwendung von Wärme ist die Reduction in längstens 10 Minuten vollendet.

Salpetersäure.

$NO_5 = 54.$

$Fe \times 0{\cdot}3214 = NO_5$ (wasserleere Salpetersäure).
$Fe \times 0{\cdot}6018 = NO_5, KO$ (Kalisalpeter).
$Fe \times 0{\cdot}506 = NO_5, NaO$ (Natronsalpeter).
$Fe \times \frac{\text{Nitrat}}{168} =$ Grammen desselben Nitrates.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Verbindungen besitzen wir eine ziemlich zuverlässige Maassmethode von Pelouze[2]), welche eine Restmethode ist und sich auf die oxydirenden Eigenschaften der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze gründet. Hat man eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes in Arbeit hineingezogen, so wird nach geschehener Einwirkung der Salpetersäure der Rest des Eisenoxyduls durch Chamäleon bestimmt. Um eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes zu haben, löst man entweder eine gewogene Menge weichen Eisendrahts auf, oder man nimmt bestimmte, in jedem Falle überschüssige Mengen von reinem krystallisirten Eisenvitriol, oder am besten von dem Eisendoppelsalz.

Da das Eisenoxydul, um in Oxyd überzugehen, nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, die Salpetersäure aber, um auf Stickoxydgas zurückzugehen, 3 At. Sauerstoff abgibt, so ist ersichtlich, dass 1 At. Salpetersäure oder salpetersaures Salz das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen zu oxydiren vermag. $NO_5 + 6\,FeO = NO_2 + 3\,Fe_2O_3$. Um noch einen Rest Oxydul zu haben, muss man also etwas mehr als 6 Atom Eisen auflösen. So wäre z. B. auf 1 At. Kalisalpeter, welches 101·11 wiegt, 6mal 28 oder 168 Eisen eben genügend, man würde also in jedem Falle ungefähr 180 anwenden müssen, um sicher einen Rest zu haben; d. h. man würde für 1 g reinen Kalisalpeter 1·8 g metalliches Eisen vorher lösen. Bei

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Mai 1867; Fresenius' Zeitschr. 6, 447.
[2]) *Compt. rend.* 1847, Nro. 1. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie. 64, 400.

Digitized by Google

allen anderen Verbindungen würde man dieses Verhältniss leicht finden, wenn man 6 At. Eisen oder 168 durch das Atom des neutralen salpetersauren Salzes dividirte.

Bei dieser Arbeit hängt alles von der richtigen und exacten Ausführung ab. Es sind dabei eine Menge Fehlerquellen, welche störend auf das Resultat einwirken. Die wesentlichsten sind folgende:

1. Vor allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben dem Wasserdampf vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

2. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch mehr Chamäleon reducirt wird, besonders bei verdünnten Flüssigkeiten.

3. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat, also bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschusse an Eisenchlorür.

4. Etwa auch Verlust an Eisen durch Uebespritzen bei unvorsichtigem Kochen.

Um diese Klippen zu vermeiden, hat Fresenius[1]) das folgende modificirte Verfahren mit Erfolg eingeschlagen.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 cbcm Inhalt mit langem Halse, und spanne sie so ein, dass letzterer etwas schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch 1·5 *g* weichen Eisendraht, und setze 30 bis 40 cbcm reine rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus einen Strom von durch Kali gewaschenem Wasserstoffgas, und verbinde den Hals der Retorte mit einer U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Röhre. Den Bauch der Retorte erwärme man im Wasserbade bis zur erfolgten Lösung des Eisens. Man lasse im Wasserstoffstrom erkalten, und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Glasröhrchen enthaltene abgewogene salpetersaure Salz hinein, dessen Menge so zu berechnen ist, dass es nicht über 0·2 *g* Salpetersäure enthalte. Nachdem die Verbindung mit dem U-förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde lang, dann auf einer Flamme in wallendem Kochen, bis die dunkle Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und dann noch einige Minuten länger. Es ist wesentlich, dass sich kein festes Salz an den Retortenwänden ansetze, das man wohl dadurch am besten erreicht, dass man den Bauch der Retorte in ein rundes Loch einer Blechscheibe setzt, die die Flamme von den Wänden der Retorte abhält.

Man verstärke den Wasserstoffstrom etwas beim Einstellen des Siedens, damit keine Luft durch die U-Röhre eintrete. Man lasse im Wasserstoffstrom erkalten und bestimme dann den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 106, S. 217.

Digitized by Google

In mehreren Versuchsanalysen erhielt Fresenius 100·1 bis 100·57 der reinen Substanz aus der Analyse wieder.

Man ersieht leicht, dass die ganze Bestimmung keine leichte und einfache ist, und durch den Apparat zur Wasserstoffentwicklung, Wasserbad und Lampe sich namentlich nicht zu technischen Prüfungen eignet. Zudem ist sie noch eine Restanalyse, wobei an sich der Fehler der Bestimmung um so grösser sein kann, je grösser der zu bestimmende Rest ist. Man kann auch Kohlensäure statt Wasserstoff anwenden und statt der Retorte ein Kochkölbchen mit doppelt durchbohrtem Stopfen.

Salpetrige Säure.

$$NO_3 = 38.$$
$$Fe \times 0{\cdot}339 = NO_3.$$

Die salpetrige Säure bildet Salze, die Untersalpetersäure NO_4 aber keine. Man kann deshalb für die salpetrige Säure einen sicheren Messkörper anwenden. Das passendste Salz für diesen Zweck ist das salpetrigsaure Silberoxyd, $AgO, NO_3 = 154$, welches das unlöslichste dieser Salze ist und aus einer warmen Lösung in deutlichen Krystallen dargestellt werden kann. Man stellt dasselbe dar aus stark geschmolzenem Kalisalpeter, den man auflöst, und aus welchem man den meisten Salpeter herauskrystallisiren lässt. Die Mutterlauge fällt man mit einer concentrirten Lösung von Silbersalpeter. Den Niederschlag wäscht man etwas ab und krystallisirt ihn einmal oder mehrmal um. Wenn die Mutterlauge viel freies Kali enthält, so entsteht ein basisches Salz, welches ein gelbes Pulver darstellt; in diesem Falle setzt man einige Tropfen verdünnte Salpetersäure zu. Das krystallisirte salpetrigsaure Silberoxyd enthält 24·675 Proc. wasserleere salpetrige Säure, und will man zur Titerstellung 0·1 g salpetrige Säure haben, so hat man 0·405 g salpetrigsaures Silberoxyd abzuwägen.

Die salpetrige Säure wird nach Feldhaus[1]) mit reiner Chamäleonflüssigkeit gemessen, und gibt dann konstante und richtige Resultate. Man löst das salpetrigsaure Salz in destillirtem Wasser, welches gegen Chamäleon als ganz wirkungslos geprüft ist, setzt etwas verdünnte Schwefelsäure zu, und misst mit Chamäleon aus, bis zum Auftreten der lichtrothen Farbe. Die Verdünnung ist hierbei nicht ausser Acht zu lassen. 0·154 g oder $^1/_{1000}$ Atom Silbernitrit verlangen etwa 200 cbcm

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 426.

Digitized by Google

Wasser, wenn man keinen Geruch von Salpetergas wahrnehmen soll. Auch hat sich empfohlen, erst die Flüssigkeit schwach anzusäuern und die Oxydation der salpetrigen Säure fast zu Ende zu führen, dann stärker anzusäuern und jetzt erst bis zur lichtrothen Farbe weiter zu gehen. Das Ausbleichen geschieht nicht so schnell, wie bei Eisenoxydul, und das Nachbleichen dauert oft $^1/_2$ Stunde.

Die salpetrige Säure geht dabei in Salpetersäure über, nimmt also 2 At. Sauerstoff auf, welche das Oxydul von 4 At. Eisen höher oxydiren können. Der Factor für Eisen ist danach:

$$\frac{NO_3}{4\,Fe} = \frac{38}{112} = 0{\cdot}339.$$

Das Sicherste bleibt auch hier den Titer mit der zu messenden Substanz, d. h. mit gewogenen Mengen salpetrigsauren Silberoxydes selbst zu nehmen.

Die rothe rauchende Salpetersäure ist ein wechselndes Gemenge von Salpetersäure, Untersalpetersäure und salpetriger Säure. In der dunkel gefärbten Säure ist die Gegenwart der salpetrigen Säure jedenfalls sehr gering, wenn nicht ganz zweifelhaft. Prüfen lässt sich dieser Umstand nicht, weil die Untersalpetersäure ebenfalls sehr stark auf Chamäleon wirkt. Setzt man der rothen rauchenden Salpetersäure tropfenweise Wasser zu, so entweicht unter Erwärmung Stickoxyd- oder Salpetergas, die Flüssigkeit wird bei grösserem Wasserzusatz farblos und zeigt das Verhalten der salpetrigen Säure neben Salpetersäure. Die Menge des entweichenden Stickoxydgases ist abhängig von dem rascheren oder langsameren Zusetzen des Wassers, von dem mehr oder minder vollständigen Vermischen jedes zugesetzten Wasserantheiles, und deshalb kann die Menge der zurückbleibenden salpetrigen Säure nicht konstant sein. Anders aber verläuft die Sache, wenn man die rothe rauchende Salpetersäure in so viel Wasser von mittlerer Temperatur unter raschem Bewegen desselben einfliessen lässt, dass keine Erwärmung bemerkbar wird. Lässt man z. B. aus einer Pipette einige Cubikcentimeter rothe Säure in mehrere hundert Cubikcentimeter Wasser unter Bewegen desselben einfliessen, so tritt Vermischung ein, ohne dass man eine Entwicklung von Stickoxydgas bemerkt. Man darf hieraus schliessen, dass sich die Untersalpetersäure nicht anders und nicht weiter als in salpetrige und Salpetersäure umsetzt:

$$2\,NO_4 = NO_5 + NO_3.$$

Mit diesen Vorsichtsmaassregeln wurde bei ungleicher Verdünnung in sechs Versuchen der Gehalt an salpetriger Säure innerhalb der Grenzen von 4·117 Proc. und 4·221 Proc. gefunden, was als sehr befriedigend angesehen werden muss.

Gewichtsanalysen mit Harnstoff und Bleihyperoxyd geben keine so richtige und übereinstimmende Resultate. 2 At. Bleihyperoxyd, $2\,PbO_2$, geben an NO_3 2 At. Sauerstoff, und es löst sich das in Oxyd verwandelte Bleihyperoxyd in der freien Salpetersäure auf. Die durch Wägung bestimmte Gewichtsabnahme des Bleihyperoxyds entspricht also einem halben Atom salpetriger Säure.

Digitized by Google

Phosphorsäure.

Eine Bestimmung der Phosphorsäure ist auf die Bestimmung des mitgefällten Eisenoxydes von Liebig und Raewsky gegründet worden. Wenn in essigsaurer Lösung Phosphorsäure mit Eisenoxydsalzen zusammen kommt, so hat der Niederschlag konstant die Zusammensetzung $Fe_2O_3PO_5$, so lange Phosphorsäure vorwaltet. Wenn dagegen Eisenoxyd vorwaltet, so hat der Niederschlag eine basischere, aber wechselnd unsichere Zusammensetzung. Nun kann aber bei Bestimmung von Phosphorsäure diese selbst nicht vorwalten und es ist deshalb diese Bestimmung ganz aufgegeben worden.

Belohoubek in Prag gründet eine mit Chamäleon zu beendigende Phosphorsäurebestimmung auf eine Abänderung der unter den Fällungsanalysen beschriebenen Bestimmung durch Uransalze.

Er fällt die Phosphorsäure aus einer freie Essigsäure enthaltenden Lösung durch gemessene Mengen von titrirtem essigsaurem Uranoxyd im Ueberschuss, reducirt im Filtrat das Uranoxyd durch Zink und Schwefelsäure in Uranoxydul und bestimmt dessen Menge durch Chamäleon. Das Auswaschen des phosphorsauren Uranoxydes ist eine recht missliche Arbeit, da es die Filtra in unangenehmer Weise verstopft. Man erhält verdünnte Flüssigkeiten, die schwer reducirbar sind. Schliesslich ist es eine Restmethode, bei welcher die schärfere Messung des Chamäleons durch andere Nachtheile aufgehoben wird. Die Bestimmung würde eine directe werden, wenn man den Niederschlag selbst in Schwefelsäure löste und nach der Behandlung mit Zink durch Chamäleon ausmässe.

Ebenso würde eine Bestimmung des Uranoxydes selbst dadurch gegeben sein, wenn sich ein Bedürfniss darnach zeigen würde.

Schwefelwasserstoff.

$$Fe \times 0{\cdot}3036 = SH.$$
$$Fe \times 0{\cdot}2857 = S.$$

1 cbcm Zehntel-Chamäleon = 0·0017 g Schwefelwasserstoff.
1 „ „ „ = 0·0016 g Schwefel.

Wenn man ein Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser mit Eisenoxydsalzen versetzt, so scheidet sich Schwefel aus, und es entsteht eine

Digitized by Google

dem Schwefelwasserstoff äquivalente Menge Eisenoxydulsalz. Der ausgeschiedene Schwefel ist bei grosser Verdünnung ohne Wirkung auf das Chamäleon, da der Versuch zeigte, dass von derselben Flüssigkeit sowohl filtrirte als unfiltrirte Flüssigkeit gleich viel Chamäleon verbrauchten. Auch verschwindet die Trübung nicht durch einen Ueberschuss von Chamäleon, sondern man erkennt die rothe Färbung durch die Trübung sehr leicht.

Setzt man aber Chamäleonlösung zu einem sauren Schwefelwasserstoffwasser, ohne vorher Eisenoxydsalz zugesetzt zu haben, so wird das Chamäleon auch zerstört, aber langsamer, als vom Eisenoxydulsalz; es scheidet sich zuerst kein oder sehr wenig Schwefel aus, die Flüssigkeit bleibt meist klar und man verbraucht im Ganzen mehr Chämäleon, im Verhältniss von 2·38 : 1, als zu der mit Eisenoxydsalzen versetzten Probe. Es ist deshalb der vorläufige Zusatz von Eisenoxydsalz unentbehrlich. Obgleich Eisenchlorid dieselben Zersetzungen zeigt, wie jedes Eisenoxydsalz, so ziehen wir hier das saure schwefelsaure Eisenoxyd vor, weil es fast farblos ist, und die freie Schwefelsäure nicht wie die Salzsäure zersetzend auf die Uebermangansäure wirkt.

Behufs der Analyse bringt man in eine kleine mit Stöpsel verschliessbare Flasche reines schwefelsaures Eisenoxyd, welches frei von Oxydul sein muss, was man mit Chamäleon prüft, und gibt noch etwas Schwefelsäure hinzu. Man saugt nun das Schwefelwasserstoffwasser in eine Pipette, lässt bis Null ablaufen, taucht die Pipette in die Eisenflüssigkeit und lässt auslaufen. Es geht dadurch keine Spur von Schwefelwasserstoff verloren. Die Flüssigkeit wird trübe von ausgeschiedenem Schwefel, hat aber noch einen Stich ins Gelbliche von dem überschüssigen Eisensalze. Dieses muss in jedem Falle vorhanden sein, weshalb man auch eine Probe macht, indem man einen spitz eingetauchten Glasstab auf ein mit Blutlaugensalz oder besser mit Rhodankalium befeuchtetes Papier aufsetzt, wo ein blauer, bezüglich blutrother Fleck entstehen muss. Man lässt die Flüssigkeit eine halbe bis ganze Stunde verschlossen stehen, verdünnt dann noch stärker mit Wasser, dass die Flüssigkeit fast farblos erscheint, und misst mit Chamäleon aus. Man sieht die röthliche Färbung ebenso leicht in der klaren wie in der trüben Flüssigkeit.

Die Zersetzung ist sehr einfach. Eisenchlorid oder ein anderes Oxydsalz und Schwefelwasserstoff geben Eisenchlorür, bezüglich Eisenoxydulsalz, Schwefel und freie Salzsäure:

$$Fe_2Cl_3 + SH = 2\,FeCl + S + ClH.$$

Man sieht hieraus, dass 2 At. Eisen einem Atom Schwefelwasserstoff entsprechen, oder 56 Eisen = 17 Schwefelwasserstoff, folglich Schwefelwasserstoff = Eisen mal $\frac{17}{56}$, d. h. mal 0·3036.

Diese Methode gibt sehr genaue und zuverlässige Resultate, und ist ungemein leicht auszuführen. Schwefelwasserstoff wirkt bei starker

Digitized by Google

Verdünnung und in der Kälte nur langsam auf Eisenoxydsalze. Die Trübung stellt sich erst nach einiger Zeit ein, und nimmt zu bis zur völligen Zersetzung. Beim Oeffnen der Flasche darf man keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmen. Man ist dessen sicher, wenn man die Flasche verschlossen in warmem Wasser digerirt hat. Noch leichter geht es, wenn man die saure Eisenoxydflüssigkeit stark erhitzt, und dann mit der Pipette das Schwefelwasserstoffwasser mitten in der Flüssigkeit auslaufen lässt. Die Trübung und Zersetzung geht augenblicklich vor sich. Will man ein Uebriges thun, so kann man die Luft durch Kohlensäure in der Flasche verdrängen, ehe man digerirt.

25 cbcm eines frisch bereiteten Schwefelwasserstoffwassers erforderten mit schwefelsaurem Eisenoxyd dreimal hinter einander 17·3 cbcm Zehntel-Chamäleon. Der Gehalt des Wassers beträgt danach $17{\cdot}3 \times 0{\cdot}0017 = 0{\cdot}02941$ g in 25 cbcm, also 0·118 Proc. SH.

Es gibt noch eine Anzahl Modificationen dieser Bestimmung, welche alle mit Chamäleon endigen, und zwar:

1. Mit Zink. Man fällt die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit mit ammoniakalischer Zinklösung im Ueberschuss, erwärmt etwas, um das Schwefelzink besser abzuscheiden, filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus und bringt das Filtrum in eine Stöpselflasche, worin saures schwefelsaures Eisenoxyd mit warmem Wasser bereits verdünnt ist. Man setzt gleich den Stopfen auf, und schüttelt, um das Filtrum in Fasern zu vertheilen. Nach einer halben Stunde und Erkalten öffnet man die Flasche und misst in derselben das gebildete Eisenoxydul aus. Die rothe Färbung muss beim Umschütteln stehen bleiben.

2. Mit Kadmium. Dieselbe Operation wie eben beschrieben mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd. Aus einer Bürette wurden hinter einander 5 cbcm Schwefelwasserstoffwasser auslaufen gelassen, und zuletzt mit Chamäleon bestimmt. Es wurden verbraucht

1)	bei schwefelsaurem Eisenoxyd . .	2·8 cbcm	$^1/_{10}$ Chamäleon
2)	„ Zink (2 mal)	2·8 „	„
3)	„ Kadmium	2·8 „	„
4)	„ Eisenchlorid (2 mal)	3·5 und 3·8	„

Eisenchlorid ist darnach zu vermeiden.

Schwefelalkalien müssen mit Zink- oder Kadmiumsalzen gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit saurem schwefelsaurem Eisenoxyd zersetzt werden, weil diese Lösungen immer unterschwefligsaure Verbindungen enthalten, welche ebenfalls auf Chamäleon wirken.

Auch Schwefelammonium könnte man in derselben Art auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff prüfen. Man würde das Eisenoxydsalz vorher stark mit Schwefelsäure versetzen und dann das Schwefelammonium einfliessen lassen. Man verdünnt zu 300 cbcm, filtrirt schnell eine Portion durch ein Sternfilter ab, nimmt davon 100 cbcm und misst sie mit

Digitized by Google

Chamäleon aus. Es ist noch Substanz vorhanden, um die Probe ein zweites Mal zu machen und auf unterschweflige Säure zu fahnden.

Der Schwefel, welcher aus Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, setzt sich sehr langsam ab und geht selbst bei der Filtration zum Theil durch das Papier. Wenn sich der Schwefel als Schwefelwasserstoff austreiben lässst, so geschieht seine Bestimmung sehr scharf durch Chamäleon in der folgenden Weise.

Man zersetzt die Verbindung mit Salzsäure und führt das entwickelte Gas durch eine klare Lösung von ammoniakalischem, schwefelsaurem Kadmium. Es entsteht Schwefelkadmium. Dasselbe wird durch ein Filtrum getrennt, ausgewaschen und in einer Flasche mit saurem schwefelsaurem Eisenoxyd geschüttelt. Nach vollständiger Zersetzung und Ausscheidung von Schwefel wird mit Wasser verdünnt und mit Chamäleon ausgemessen. Bei Anwendung von $^1/_{10}$ Chamäleon mit 3·162 g im Liter wurden folgende Resultate erhalten: 1 cbcm desselben ist = 0·0016 g Schwefel. 0·1 g reiner Bleiglanz in dieser Weise behandelt erforderte 8·6 cbcm $^1/_{10}$ Chamäleon. Diese × 0·0016 geben 0·01376 g Schwefel, berechnet 0·01338 g.

0·2 g Bleiglanz erforderten 17·8 cbcm $^1/_{10}$ Chamäleon; 17·8 × 0·0016 = 0·02848 g Schwefel; berechnet 0·02676 g. Statt der Kadmiumlösung lässt sich auch essigsaures Zinkoxyd in neutraler oder ammoniakalischer Lösung anwenden. Bei der Anwendung von empirischer Chamäleonlösung geht die Berechnung durch Eisen mit den obigen Factoren.

Die Methode ist allgemein anzuwenden, wo sich der Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickeln lässt, also bei Schwefelalkalien, Sodarückständen, bei Schwefelzink, Schwefelkadmium, — Kobalt, — Nickel, — Antimon, — Blei und ähnlichen.

Zink.

$$Fe \times 0{,}5809 = Zn.$$
$$\text{„} \times 0{,}724 = ZnO.$$

Unmittelbar an die Schwefelwasserstoffbestimmung durch Chamäleon schliesst sich die Zinkbestimmung. Sie beruht darauf, dass Schwefelzink mit schwefelsaurem Eisenoxyd und freier Schwefelsäure in schwefelsaures Zinkoxyd und Eisenoxydul und ausgeschiedenen Schwefel umsetzt:

$$ZnS + Fe_2O_3 = 2\,FeO + ZnO + S$$

Man hat also das Zink erst als Schwefelzink zu fällen. Zu diesem Zwecke bringt man das Zinkerz mit Salzsäure in Lösung, oder bei Blende

Digitized by Google

mit Salz- und Salpetersäure, scheidet das Eisenoxyd nach bekannten Methoden und filtrirt. Das Zink fällt man aus dem Filtrat mit Schwefelnatrium, welches sich besser hält als Schwefelammonium, filtrirt und wäscht mit warmem Wasser aus. Das erste Filtrat muss Bleilösungen schwärzen.

In eine mit Glasstopfen gut verschliessbare Flasche mit ziemlich weitem Halse von 600 bis 800 cbcm Inhalt bringt man eine genügende Menge schwefelsaures Eisenoxyd [1]) und Schwefelsäure, wirft nun das ganze Filtrum mit dem Schwefelzinkniederschlag hinein, verstopft augenblicklich und schüttelt anfangs leise um. Nach einiger Zeit schüttelt man stärker und lässt dann $^1/_2$ Stunde ruhig stehen. Durch zu rasche Entwicklung von Schwefelwasserstoff könnte der Stopfen gelüftet werden. Es ist deshalb zweckmässig, die Flasche in eine Ecke einer Schieblade auf den Stopfen zu stellen. Beim Oeffnen der Flasche muss aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden sein. Man verdünnt stark mit Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure und bestimmt das Eisenoxydul mit Chamäleon. Sowohl der ausgeschiedene Schwefel als auch die Fasern des Filtrums wirken auf Chamäleon in kalter und verdünnter Lösung gar nicht, so dass, wenn die rosenrothe Farbe einmal gestanden hat, die Operation als beendigt anzusehen ist.

Da 1 Atom Eisenoxyd Fe_2O_3 nur 1 At. Sauerstoff an das Zink abgibt, so entsprechen 2 Atome Eisen 1 Atom Zink. Es sind also 56 Eisen $= 32{\cdot}53$ Zink, folglich Zink $=$ Eisen $\times \frac{32{\cdot}53}{56} = 0{\cdot}5809$.

Schwefelzink zersetzt sich mit neutralem Eisenoxydsulfat nicht vollständig, weshalb man durch einen vorherigen Säurezusatz die Zersetzung bedingt, die nun zwischen Schwefelwasserstoff und Eisenoxyd eintritt.

Das Speciellere im angewandten Theil.

---

[1]) Das saure schwefelsaure Eisenoxyd bereitet man am leichtesten aus sogenanntem Caput mortuum, dem Reste von der Destillation der Nordhäuser Schwefelsäure. Man rührt das braunrothe Pulver mit Schwefelsäure an, die nur wenig verdünnt ist, mit etwa halb so viel Wasser, und kocht in einer Porzellanschale, Stielpfännchen, zur Trockne ein. Dann löst man durch Kochen mit zugesetztem Wasser auf und filtrirt. Das Caput mortuum ist meist frei von Oxydulsalz, und ein kleiner Gehalt an Schwefelsäure schadet nicht. Sollte es eine Spur Eisenoxydul (Prüfung mit Chamäleon oder rothem Kaliumeisencyanid) enthalten, so kann man mit Chlorwasser oder Chlorgas und Erhitzen dasselbe oxydiren.

Digitized by Google

K a d m i u m.

Fe = Cd.

Wenn das Kadmium aus neutraler, saurer oder alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff als orangegelber Niederschlag gefällt ist, so kann es in gleicher Weise, wie Zink, durch saures schwefelsaures Eisenoxyd bestimmt werden. Man bringt den ausgewaschenen gelben Niederschlag sammt dem Filtrum in eine Stöpselflasche, setzt schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure zu, und zertheilt das Filtrum durch Schütteln in Fasern. Die Auflösung geschieht nicht so rasch wie bei Zink, und muss durch Wärme unterstützt werden. Es ist deshalb auch nützlich, die Luft durch einen Strom Kohlensäure oder durch etwas hineingeworfenes doppelt kohlensaures Natron zu verdrängen. Nachdem der gelbe Niederschlag ganz gelöst ist, wobei sich Schwefel ausscheidet, wird das Glas abgekühlt, die Flüssigkeit verdünnt und mit Chamäleon ausgemessen. Da das Eisenoxyd nur $^1/_2$ Atom Sauerstoff abgibt, das Kadmium aber ein ganzes Atom aufnimmt, so ist die Menge des Kadmiums gleich jener des metallischen Eisens, worauf das Chamäleon titrirt ist, weil zufällig das Atom des Kadmiums (56) gerade doppelt so gross ist, als das Atom des Eisens (28). Man nimmt also den Titer des Chamäleons mit 0·1 g Eisendraht oder mit 0·7 g Eisendoppelsalz.

Z i n n.

Fe × 1·0535 = Sn.

Zinnchlorür zersetzt Chamäleon allerdings kräftig, allein die Zersetzung geht nicht bis zu Ende. Da hier zu gleicher Zeit eine Säure (Zinnsäure) und ein Oxyd (Manganoxydul) entstehen sollen. so tritt das Gleichgewicht der Affinitäten unter den jedesmaligen Bedingungen früher ein, als die Zersetzung vollendet ist. Verdünnt man Zinnchlorür stark, so braucht man weniger Chamäleon, als bei geringer Verdünnung. Giesst man in eine grosse Menge Wasser einige Tropfen Zinnchlorür, und titrirt sie dann mit Chamäleon lichtroth, so ist noch Zinnchlorür vorhanden; denn setzt man Stärkelösung zu, so gebraucht man eine merkbare Menge Jodlösung, um die blaue Farbe zu erzeugen. Es können also Uebermangansäure und Zinnchlorür zugleich in einer verdünnten Lösung neben einander bestehen.

Digitized by Google

Dagegen wird die Zersetzung ganz richtig, wenn man das Zinnchlorür durch Kochen mit Eisenchlorid in Zinnchlorid und Eisenchlorür umsetzt. Man braucht immer mehr Chamäleon zu dem Eisenchlorür als zu der ursprünglichen Menge Zinnchlorür, von der das Eisenchlorür gebildet wurde. So wurden für 1 cbcm einer Zinnchlorürlösung 7·5 bis 7·7 cbcm Chamäleon verbraucht, dagegen für das daraus entstandene Eisenchlorür 9 cbcm und 9·1 cbcm. Wenn man metallisches Zinn in Salzsäure löst, so gebraucht man direct nur halb so viel Chamäleon, als wenn man das Zinn in Eisenchlorid auflöst, weil im ersten Falle der Wasserstoff entweicht, im zweiten Falle aber derselbe eine äquivalente Menge Eisenchlorid in Chlörür verwandelt. Die Messung geschieht demnach in der folgenden Art.

Man bringt in einem Glase eine genügende Menge saures schwefelsaures Eisenoxyd zum Kochen, und setzt nun die gemessene Zinnlösung oder das gewogene Salz zu, lässt noch eine Zeit kochen, und prüft mit Rhodankalium auf einem Teller, ob noch Eisenoxyd vorhanden sei, was nothwendig ist, verdünnt dann reichlich mit Wasser und misst mit Chamäleon. Den Titer nimmt man mit gefälltem Zinn, das frisch in Salzsäure in einem Platintiegel gelöst und in gleicher Art mit schwefelsaurem Eisenoxyd behandelt wurde.

Wenn es nur auf den Zinngehalt ankommt und nicht auf seine Oxydationsstufe, so fällt man alles Zinn durch Zink, löst das gewaschene Zinn in Salzsäure bei Berührung mit etwas Platin auf, und behandelt wie oben. Es ist aber dann doch einfacher, das ausgewaschene Zinn zu trocknen und zu wägen. Gefälltes schwarzes und gelbes Schwefelzinn können allerdings auch durch saures schwefelsaures Eisenoxyd zum Messen mit Chamäleon zurecht gestellt werden, allein die Zersetzung geht erst vollständig in der Siedehitze vor sich, was wieder wegen möglicher Oxydation misslich ist. Bei dem Vorhandensein besserer Methoden kann davon abgesehen werden.

Quecksilber.

Fe × 3·5714 = Hg.
„ × 4·838 = HgCl.

Die vorliegende Methode habe ich auf die von Hempel (s. u. unter Jod gegen unterschwefligsaures Natron) angegebene Bestimmung des Quecksilbers gegründet. Sie beruht darauf, dass Quecksilberchlorid in alkalischer Lösung von Eisenoxydulsalzen zu Chlorür reducirt wird, und dass ein Theil des Eisenoxyduls in Oxyd übergeführt wird. Der Rest des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon zurück gemessen, der Titer des Chamäleons wird mit reinem Eisendoppelsalz genommen.

Digitized by Google

Es kann nur ein Quecksilberoxydsalz oder Quecksilberchlorid so bestimmt werden, und wegen des Eisenoxyduls darf auch keine Salpetersäure vorhanden sein. Wenn also das Quecksilberoxydsalz nicht schon eine andere Säure enthält, so muss es durch Abdampfen mit Salzsäure in Chlorid verwandelt werden. Jedes Quecksilberoxydulsalz kann mit Salpetersäure und Salzsäure durch Eindampfen zur Trockne ebenfalls in Chlorid übergeführt werden. Da wir also Mittel haben, jede Quecksilberverbindung in Chlorid überzuführen, so können wir damit Quecksilber allgemein bestimmen, und nehmen zur Prüfung der Methode reines Quecksilberchlorid (Sublimat) als Ausgangspunkt.

Dieser Körper gibt, um in Chlorür überzugehen, $^1/_2$ Atom Chlor ab, und da 1 Atom Eisenoxydul auch $^1/_2$ Atom Sauerstoff oder Chlor aufnimmt, so sind gleiche Atome beider Stoffe äquivalent:

$$2\,HgCl + 2\,FeCl = Hg_2Cl + Fe_2Cl_3,$$

also 28 Eisen = 100 Quecksilber, folglich Eisen $\times \frac{100}{28}$ = Quecksilber. Dies gibt den Factor 3·5714.

Ebenso ist für das Chlorid $\frac{135{\cdot}46}{28} = 4{\cdot}838$ als Factor gefunden worden.

Molybdän.

$$Fe \times 0{\cdot}903 = MoO_3.$$

Für die Molybdänsäure existirte weder eine Gewichts-, noch eine maassanalytische Bestimmungsmethode. Wernike[1]) hat gesucht diesem Mangel durch Reduction der Molybdänsäure auf Sesquioxyd und Ausmessung derselben durch Chamäleon abzuhelfen. Die Reduction geschieht in schwefelsaurer Lösung durch Zink. Die Molybdänsäure hat bei dem Atomgewicht des Molybdäns = 48 die Zusammensetzung: MoO_3.

Mo = 66·666 Proc.
O = 33·333 „

Durch Reduction zu Sesquioxyd, Mo_2O_3, gibt sie die Hälfte ihres Sauerstoffs oder 16·66 Proc. des Gewichtes der Säure an das Zink ab; oder MoO_3 geben $1^1/_2$ At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren das Oxydul von 3 At. Eisen. Der theoretische Factor ist demnach

$$= \frac{1\text{ At. }MoO_3}{3\text{ At. Fe}} = \frac{72}{84} = 0{\cdot}857.$$

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 14, 1.

Digitized by Google

Nun fand aber Wernike, dass niemals diese ganze Menge von 16·666 Proc. an Sauerstoff in der Chamäleonlösung in Anspruch genommen werden, sondern nur im Mittel von 17 Versuchen 15·81 Proc. Es muss deshalb der theoretische Factor noch mit dem Bruche $\frac{16{\cdot}66}{15{\cdot}81}$ multiplicirt werden, woraus der an der Spitze stehende 0·903 hervorgegangen ist.

Es ist ein Uebelstand, dass man kein Zeichen hat, woran man die vollendete Reduction erkennen kann, und es bleibt nichts übrig, als dieselbe sehr lange dauern zu lassen. Die Farbenwandlung geht durch lebhaftes blau, rothbraun in schwarzgrün über, und diese Farbe soll das Ende der Reduction anzeigen, indem bei längerer Einwirkung diese nicht mehr wechselte. In einer grossen Platinschale findet die Reduction rascher statt als in Glas. Beim Zusetzen der Chamäleonflüssigkeit sieht man anfangs nichts wegen der Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit. Allmälig wird die Farbe lichter braun und durchsichtig und vernichtet noch Chamäleon, wenn man schon fast nichts mehr von der ursprünglichen Farbe erkennen kann. Die blaue Farbe kehrt nicht zurück. Man fährt mit Zusatz fort, bis der lichtrothe Stich in der ganz entfärbten Flüssigkeit stehen bleibt.

0·5 molybdänsaures Ammoniak 4 Stunden lang der Reduction in einer Platinschale ausgesetzt erforderten 41·6 cbcm empirische Chamäleonlösung = 0·416 g Fe, und diese mit 0·903 multiplicirt geben 0·375648 g Molybdänsäure; nach der Formel 0·3673 g. Der theoretische Factor 0·857 gibt 0·356512 g, also dicht darüber und darunter.

Titansäure

wird in schwefelsaurer Lösung ebenfalls durch Zink reducirt und kann dann mit Chamäleon gemessen werden. Die Reduction geschieht auch hier am besten in der Platinschale. Farbenwechsel in blau findet ebenfalls statt. Die Sache hat keine praktische Bedeutung, da die Titansäure bei Analysen immer als solche ausgeschieden und dann besser gewogen wird.

Gold.

Das Gold ist ebenfalls von Hempel in den Kreis seiner Oxalsäurebestimmungen gezogen worden.

Digitized by Google

Bekannt und zur analytischen Ausscheidung des Goldes benutzt (Rose's ausführliches Handb. der analytischen Chem. Bd. II, S. 268) ist das Verhalten des Goldchlorids gegen freie Oxalsäure. Durch eine längere Zeit dauernde Digestion wird das Gold vollständig im regulinischen Zustande ausgeschieden und die Oxalsäure verwandelt sich in Kohlensäure. Hat man eine gemessene Menge titrirter Säure angewendet, so kann man den Rest der Oxalsäure in der übrig bleibenden Flüssigkeit durch Chamäleon bestimmen und so den zersetzten Theil, welcher das Maass des Goldes ist, finden.

Da aber das Gold, wie Rocco in Fidelio singt, ein mächtig Ding ist, und deshalb wenig in rein wissenschaftlichen Untersuchungen vorkommt, und man wohl auf die Richtigkeit obiger Analyse schwören, aber nicht wetten möchte, so dürfte dieselbe nur seltene Anwendung finden.

Absorbirter Sauerstoff im Wasser.

$$Fe \times 0{\cdot}1428 = O.$$

1000 cbcm Sauerstoff (0^0 C.; 760 mm Bar.) = 1·43 g.
1 g Sauerstoff „ „ „ = 700 cbcm.

Eisenoxydulsalze in saurer Lösung sind sehr wenig sauerstoffanziehend, besonders wenn eine starke Säure, wie Schwefelsäure, vorwaltet. Der Grund dieser Erscheinung ist der, dass das Eisenoxyd eine so sehr schwache Basis ist, die ein geringes Bestreben hat, sich mit Schwefelsäure zu verbinden, während Eisenoxydul ein sehr starkes hat. In neutraler Lösung nehmen die Eisenoxydulsalze leichter Sauerstoff auf und das freie, von seiner Schwefelsäure getrennte Oxydulhydrat nimmt den Sauerstoff am leichtesten auf.

Wenn man Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt, so hat man Sorge zu tragen, dass freie Schwefelsäure vorhanden sei, weil nur in diesem Falle sowohl der absorbirte Sauerstoff des verdünnenden Wassers, als auch die Berührung der Atmosphäre während der Dauer eines Versuches ganz ohne Wirkung sind.

Als ich eine bestimmte Menge Eisenvitriolflüssigkeit mit kaltem Wasser mischte, dann durch Zusatz von Aetzkali das Eisenoxydul fällte und nach kurzer Zeit wieder durch Zusatz von Schwefelsäure löste, brauchte ich merkbar weniger Chamäleon, als ohne die Fällung. Es ist also auf diesem Wege ein Theil des Eisenoxyduls oxydirt worden, und dazu konnte der Sauerstoff nur von dem verdünnenden Wasser und von der in dem

Digitized by Google

Gefässe vorhandenen Luft herrühren. Schliesst man die letztere Ursache aus, so ist es möglich, den im Wasser absorbirten Sauerstoff maassanalytisch zu bestimmen.

Man füllt die Halbliterflasche bis an die Marke mit dem zu untersuchenden Wasser, wirft eine gewogene Menge Eisendoppelsalz hinein, etwa 0·5 oder 0·7 g, löst durch Umschütteln auf, setzt etwas Aetzkali zu, verstopft und lässt $^1/_2$ Stunde stehen. Es entsteht ein grüner oder bei mehr Sauerstoffgehalt ins gelbliche spielender Niederschlag. Man setzt dann Schwefelsäure zu, wodurch sich der Niederschlag bald wieder löst und misst jetzt mit empirischem Chamäleon aus. Der Rest des Eisens mit dem Factor 0·1428 multiplicirt gibt den Sauerstoff in Grammen ausgedrückt. Da 1 Atom Sauerstoff (8) das Oxydul von 2 At. Eisen oxydirt, so ist der Factor aus $\frac{8}{56} = 0{\cdot}1428$ entstanden.

Wasserstoffhyperoxyd.

$$HO_2 = 17.$$

$$Fe \times 0{\cdot}303 = HO_2.$$

Die Lösung des übermangansauren Kalis wird durch Wasserstoffhyperoxyd in der Art zersetzt, dass beide gleichviel Sauerstoff als Gase ausscheiden:

$$5\,HO_2 + Mn_2O_7 = 5\,HO + 10\,O + 2\,MnO.$$

Die 5 At. Sauerstoff, welche die Uebermangansäure abgibt, würden hinreichen um das Eisenoxydul von 10 At. Eisen höher zu oxydiren. Der Factor des Eisens ist also:

$$\frac{5\text{ At. }HO_2}{10\text{ At. }Fe} = \frac{85}{280} = 0{\cdot}303$$

Die zu prüfende Flüssigkeit wird verdünnt und mit etwas Schwefelsäure versetzt, welche hinreicht das Manganoxydul in Lösung zu halten, und dann die $^1/_{10}$ empirische Chamäleonlösung bis zur Röthung zugetröpfelt. Die Korrection zur Färbung der Flüssigkeit wie früher. Es ist eine Restanalyse. Ist nicht mit Ozon zu verwechseln.

Digitized by Google

Schwefelsäure.

Eine oxydometrische Bestimmung der Schwefelsäure lässt sich in folgender Weise ausführen. Eine Zehntel-Chlorbaryumlösung mit 12·2 g krystallisirtem Chlorbaryum im Liter zersetzt sich glatt auf mit $^1/_{10}$ einfach-chromsaurem Kali (9·735 g im Liter). Ist aber vorher durch Schwefelsäure in neutraler Verbindung ein Theil Baryt ausgefällt, so bleibt bei Zusatz einer der Chlorbaryumlösung gleichen Menge der Chromlösung soviel Chromlösung ungefällt, als vorher Schwefelsäure vorhanden war. Es ist demnach statt Schwefelsäure eine äquivalente Menge Chromsäure vorhanden. Diese lässt sich durch Eisensalz und empirische Chamäleonlösung bestimmen. Es ist aber die Methode nicht direct genug und es concurriren zu viele Dinge, drei Flüssigkeiten und ein Salz, dabei, um sie empfehlen zu können.

Chlorsäure.

$$Fe \times 0{\cdot}2249 = Cl\,O_5.$$
$$\text{„} \times 0{\cdot}3648 = Cl\,O_5\,KO.$$

Die Chlorsäure, $Cl\,O_5$, zersetzt sich mit Salzsäure in Wasser und 6 At. Chlor:

$$Cl\,O_5 + 5\,Cl\,H = 5\,H\,O + 6\,Cl,$$

und diese 6 At. Chlor oxydiren das Oxydul von 12 At. Eisen, also der Factor $= \frac{Cl\,O_5}{12\,Fe} = \frac{75{\cdot}46}{336} = 0{\cdot}2249$, und ebenso das chlorsaure Kali nach der Formel:

$$Cl\,O_5\,K\,O + 6\,Cl\,H = 6\,H\,O + Cl\,K + 6\,Cl,$$

also der Factor $= \frac{122{\cdot}57}{336} = 0{\cdot}3648$. Wendet man das Eisendoppelsalz an, so hat man davon gegen chlorsaures Kali mindestens die 20fache Menge desselben zu nehmen, da das Atomgewicht des chlorsauren Kalis (122·57) mehr wie 19 mal in dem 12fachen Atomgewicht des Eisensalzes (2352) enthalten ist.

0·5 g chlorsaures Kali wurde gelöst, dazu eine Lösung von 10 g Eisendoppelsalz und $^1/_2$ Stunde lang digerirt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und 6·5 cbcm empirisches Chamäleon dagegen gebraucht.

Digitized by Google

Die 10 g Eisensalz sind gleich $\frac{10}{7} = 1{\cdot}428$ g Fe, davon ab 0·065 g Fe, lässt 1·363 g Fe und diese mit 0·3648 multiplicirt geben 0·4972 g chlorsaures Kali statt 0·500 g.

Chromsäure.

Fe × 0·312 = Cr.
„ × 0·598 = CrO_3.
„ × 0·910 = Cr_2O_3.
„ × 0·8733 = $2CrO_3 + KO$.
„ × 1·159 = $CrO_3 + KO$.

Es wird vorausgesetzt, dass immer Chromsäure vorhanden sei und nicht Oxyd. Daraus berechnen sich die Factoren in der folgenden Weise: 1 At. Cr. = 26·24 gibt als Chromsäure $1^1/_2$ At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren das Oxydul von 3 At. Eisen. Der Factor ist also $\frac{26{\cdot}24}{3 \times 28} = 0{\cdot}312$; ebenso ist derselbe für Chromsäure $= \frac{50{\cdot}24}{84} = 0{\cdot}598$ und für doppelt chromsaures Kali, welches 3 At. Sauerstoff abgibt und das Oxydul von 6 At. Eisen oxydirt $= \frac{147{\cdot}56}{168} = 0{\cdot}8733$.

In gleicher Weise wird 1 At. doppelt chromsaures Kali = 147·56, 6 At. Eisendoppelsalz = 1176 zersetzen, oder 1 g doppelt chromsaures Kali ist $= \frac{1176}{147{\cdot}56} = 7{\cdot}969$ g Eisendoppelsalz. Zur Prüfung wurde die Hälfte dieser Zahlen, nämlich 0·5 g doppelt chromsaures Kali und 3·985 g Eisendoppelsalz, einzeln gelöst und dann zusammengegossen. Die Flüssigkeit wurde lebhaft grün und zeigte, dass keine Spur Eisenoxydul überschüssig war, indem ein Tropfen Chamäleonlösung sogleich färbte; dagegen war eine Spur Chromsäure im Ueberschuss, jedoch äusserst unbedeutend. Diese konnte dadurch erkannt und bestimmt werden, dass man die Flüssigkeit mit Chamäleon schwach färbte und dann mit titrirter Eisenlösung (1 CC. = 0·010 g Fe) zurückging. Bei der grossen Empfindlichkeit der Reaction kann man nach einem einzelnen Versuche die Atomgewichte nicht ändern. Die Analyse geschieht immer in der Art, dass man zu der gelösten Probe des Chromsalzes gewogene Mengen Eisendoppelsalz und Schwefelsäure zusetzt, bis sich ein Ueberschuss von Eisenoxydul zeigt, was durch einen Tropfen auf einem Teller mit rothem Blutlaugensalz oder Chamäleonlösung geschieht. Mit der empirischen Chamäleonlösung

Digitized by Google

geht man rückwärts, bis Farbe erscheint. Nach Abzug des dem Chamäleon entsprechenden Eisens von der ganzen zugesetzten Menge wird der Rest mit dem entsprechenden Factor berechnet.

Hierhin gehören auch die Bestimmungen von Oxyden, welche mit Chromsäure gefällt werden können, wie Bleioxyd, Wismuthoxyd, Baryt etc., jeder mit seinem Atomgewicht. Die Reinheit des doppelt chromsauren Kalis gestattet diesen Körper selbst als Titersubstanz anzunehmen.

Chlor und unterchlorigsaure Salze.

$$Fe \times 0{\cdot}634 = Cl.$$

Diese beiden Körper lassen sich nicht mit dem gewöhnlichen Eisendoppelsalz messen, weil die Oxydation des Eisenoxyduls nur in alkalischer Lösung leicht vor sich geht, dabei aber das frei werdende Ammoniak störend eingreift. Es muss also ein anderes ammoniakfreies Eisenoxydulsalz zur Anwendung kommen. Man kann das Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali oder Natron anwenden, denn beide sind haltbar, was der Eisenvitriol nicht ist. Das Kalisalz wird aus 139 Eisenvitriol und 87 schwefelsaurem Kali durch heisses Lösen, Filtriren und Krystallisiren dargestellt. Seine Formel ist:

$$SO_3FeO + SO_3KO + 6\,Aq. = 217{\cdot}11$$

und es enthält 12·8 Proc. metallisches Eisen. Das Natronsalz enthält nur 4 At. Wasser mit der Atomzahl 183 und 15·3 Proc. Eisen. Beide Salze sind leichter löslich als das Ammoniaksalz und scheiden sich nicht in derselben Art als krystallinisches Mehl, sondern als grössere Krystalle aus. Um sie zu benutzen, müssen sie in ein staubtrocknes grobkörniges Mehl verwandelt, unter Glasstopfen aufbewahrt und auf ihren wahren Gehalt geprüft werden. Das Kalisalz würde für 0·1 g Eisen statt 0·7 g in einer Menge von 0·775 g angewendet werden müssen. Das trifft aber selten zu und man muss den Procentgehalt einer grösseren Menge des Salzes ermitteln und auf dem Gefässe notiren. Dies geschieht dadurch, dass man 1 g des Salzes mit empirischer Chamäleonlösung ausmisst, wobei die Cubikcentimeter unmittelbar Procente an Eisen sind. Der Formel nach ist sein Eisengehalt 12·8 Proc., allein durch gutes Trocknen steigt er leicht um etwas höher.

Das Natronsalz lässt sich als ein hellgrünes Pulver mit richtigem Eisengehalt darstellen.

Die Bestimmung des wirksamen Chlors geschieht in der Art, dass man 2 bis 4 g Chlorkalk abwägt, in einen Porzellanmörser mit Ausguss

Digitized by Google

bringt und mit Wasser zerreibt, und dann mit warmem Wasser verdünnt. Aus einer kleinen tarirten Kochflasche, worin eine mehr als genügende Menge des Eisensalzes enthalten ist, schüttet man kleine Mengen dieses Salzes in den Chlorkalk und verrührt sie. Erst wird die Farbe gelblich von gebildetem Eisenoxyd, bei fernerem Zusatz wird die Farbe des Niederschlags grün oder schwarz. Es ist dies ein Zeichen, dass eine genügende Menge Eisensalz vorhanden ist, um das wirksame Chlor aufzunehmen. Man setzt jetzt Schwefelsäure, keine Salzsäure, zu, wodurch die dunkle Farbe verschwindet und einer gelblichen Platz macht, und diese wird durch stärkeres Verdünnen in farblos übergehen. Dann wird mit empirischem Chamäleon ausgemessen. Das verbrauchte Eisensalz wird zurückgewogen und nach seinem Procentgehalt auf Eisen berechnet, indem man die Procente desselben als die ersten Decimalen ansetzt. Enthielte es 12·8 Proc., so wird mit 0·128 multiplicirt.

Beispiel: 2 *g* Chlorkalk erhielten 4·5 *g* Kalisalz, und dagegen wurden 13·5 cbcm empirisches Chamäleon verbraucht.

4·5 *g* Eisensalz mal 0·128 geben 0·5760 *g* Fe; davon ab 0·135 *g* lassen 0·441 *g* Fe; und diese mit 0·634 geben 0·2795 wirksames Chlor in 2 *g* Chlorkalk, also 13·97 Proc. Cl.

Man kann die Analyse auch durch Schütteln mit Granaten in einem weithalsigen Glase mit Glasstopfen ausführen. Es bleibt aber immer eine Restanalyse und steht in Sicherheit und Handlichkeit hinter der Arsenikanalyse zurück.

Gebundenes Jod.

Wenn man ein Jodsalz mit überschüssigem Eisenchlorid destillirt, so geht alles Jod über und Eisenchlorür bleibt zurück. Letzteres kann man mit Chamäleon bestimmen. Da man aber bei dieser Operation das Jod leicht in vorgeschlagenem Jodkalium auffangen und lösen kann, so ist es sicherer, das Jod selbst zu bestimmen, was mit unterschwefligsaurem Natron geschieht (s. dieses).

Digitized by Google

Traubenzucker.

$C_{12} H_{12} O_{12} = 180$
$Fe \times 0{\cdot}642 =$ Traubenzucker.

Die Bestimmung des Traubenzuckers durch Chamäleon gründet sich auf die Oxydation des durch den Traubenzucker ausgeschiedenen Kupferoxyduls. Ueber diesen Vorgang verweise ich auf die Hauptstelle unter den Fällungsanalysen mit gleicher Ueberschrift.

Der Traubenzucker reducirt das Oxyd von 10 At. Kupferoxyd zu Kupferoxydul, nimmt also 5 At. Sauerstoff aus; $10\,CuO - O_5 = 5\,Cu_2O$. Im System würde eine $^1/_{10}$ Chamäleonflüssigkeit mit 3·162 g übermangansaurem Kali im Liter den fünften Theil eines zehntausendstel Atoms Traubenzucker anzeigen, nämlich $\frac{180}{5 \,.\, 10\,000} = 0{\cdot}0036$ g Traubenzucker. Da wir aber überall die empirische Chamäleonlösung mit 5·646 g übermangansaurem Kali im Liter anwenden, so muss auch der Werth eines Cubikcentimeters in demselben Verhältniss steigen; oder 3·162 : 5·646 $= 0{\cdot}0036 : x$, woraus $x = 0{\cdot}00642$; und da 1 cbcm empirische Chamäleonlösung $= 0{\cdot}010$ g Fe ist, so wird allgemein

$Fe \times 0{\cdot}642\ (8) =$ Traubenzucker.

Um diese Arbeit auszuführen, bringt man eine jedenfalls überschüssige Menge alkalischer Kupferlösung in ein Stielpfännchen von Porzellan und erwärmt bis nahe an den Siedepunkt. Man setzt alsdann die zu prüfende Substanz, fest oder als Lösung, hinzu und erwärmt längere Zeit ohne zu kochen. Die Flüssigkeit muss eine tiefrothe Farbe behalten, wenn Kupfer im Ueberschuss ist, und darf nicht brennend roth werden, in welchem Falle man noch Kupferlösung zusetzen muss. Man lässt etwas erkalten, bringt alles auf ein gut durchlassendes Filter, und wäscht mit bereit gehaltenem heissem Wasser aus. Wenn das Filtrat nicht mehr auf Chamäleon wirkt, spritzt man den rothen Niederschlag mit heissem Wasser in ein hohes Becherglas, fügt schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure zu, und lässt nun die empirische Chamäleonlösung aus der Stehbürette (S. 25) hinzu, bis die röthliche Farbe stehen bleibt. Jetzt wirft man das Filter in die Flüssigkeit, wodurch die hellgrüne Farbe wiederhergestellt wird, und titrirt weiter, bis blau violett stehen bleibt. Es tritt hierbei häufig die Erscheinung ein, dass die Flüssigkeit ganz farblos wird, wie bei gemengten Kobalt- und Nickelsalzen, nach kurzem aber kehrt die lebhaft grüne Farbe wieder; dann noch einige Tropfen Chamäleon, bis blass violett stehen bleibt.

0·200 g reiner trockner Traubenzucker gaben Kupferoxydul = 31·2 cbcm empirischen Chamäleons; diese mit 0·642 multiplicirt geben 0·200324 g Traubenzucker.

Digitized by Google

50 cbcm alkalischer Kupferlösung mit 36·8 g Kupfervitriol im Liter erforderten 12·5 cbcm 2 procentischer Zuckerlösung, entsprechend 0·250 g Traubenzucker; das abfiltrirte Kupferoxydul mit schwefelsaurem Eisenoxyd behandelt erforderte 39·1 cbcm empirischen Chamäleons = 0·251022 g Traubenzucker.

Die Methode ist nicht ganz frei von Einwürfen. Sie gibt gewöhnlich etwas mehr als die unter den Fällungsanalysen beschriebene. Es gibt jedoch viele Fälle, wo man kaum eine Wahl hat; so bei der Zuckerbestimmung in Früchten, Beeren, stark gefärbten Flüssigkeiten, Malzextract.

Harnsäure.

$$Fe \times 1{\cdot}21 = C_5HN_2O_2, HO.$$

Harnsäure in heisser wässeriger Lösung wird von Chamäleon unter Vernichtung seiner Farbe zersetzt, anfangs so rasch wie bei Eisenoxydulsalzen, gegen Ende nur unter Mitwirkung der Wärme und langsamer.

0·3 g Harnsäure aus Boaexkrementen in etwas Aetzkali gelöst, dann mit Wasser verdünnt und so weit erhitzt, dass bei Zusatz von Schwefelsäure alles gelöst blieb, erforderten in zwei ganz gleichen Versuchen 24·8 cbcm empirisches Chamäleon = 0·248 g Fe, woraus Fe × 1·21 = Harnsäure.

Das Verfahren ist zu gebrauchen, wenn kleine Mengen Harnsäure auf einem Filterbogen hangend nicht gewogen werden können. Dass keine anderen organischen Stoffe vorhanden sind, welche auf Chamäleon wirken, ist nicht immer festzustellen. Es entwickeln sich keine Gasarten und es entsteht eine andere organische Verbindung, die gegen Chamäleon weniger empfindlich ist. Im Harn selbst kann die Harnsäure nicht unmittelbar mit Chamäleon gemessen werden, weil noch andere darauf wirkende Stoffe vorhanden sind, sondern die Harnsäure muss immer durch Salzsäure und 24stündiges Stehen an einem kalten Orte ausgeschieden und auf einem Filtrum etwas ausgewaschen sein. Das Wägen auf einem getrockneten Filtrum ist eine lange dauernde und viel Sorgfalt erfordernde Arbeit.

Die Harnsäure wird vom Filtrum mit erwärmtem und verdünntem Aetzkali abgewaschen und in ein Becherglas filtrirt, bis an 100 bis 150 cbcm verdünnt, erwärmt, mit viel Schwefelsäure verdünnt und dann sogleich mit Chamäleon gemessen. Das Stehenbleiben der rothen Farbe ist nicht unbegränzt, und man muss sich mit einer mässigen Zeit von einigen Minuten begnügen. Es bleibt immer eine Nothanalyse von nicht

Digitized by Google

sehr grosser Genauigkeit und nur zulässig, weil die Wägung auch keine vollkommen scharfen Resultate gibt.

Versuche, die Harnsäure durch Chamäleon in alkalischer Lösung, oder durch doppelt chromsaures Kali, durch Kaliumeisencyanid, durch Jodlösung titrimetrisch zu bestimmen, führten zu keinem brauchbaren Verfahren.

Zusammenstellung der Factoren der verschiedenen Körper, bei Anwendung von empirischer Chamäleonlösung mit 5·646 g übermangansaurem Kali im Liter.

Fe bedeutet überall die Menge metallischen Eisens im Eisenoxydul, welche zu Oxyd oxydirt wurde.

Das Eisen wird an der Bürette abgelesen, indem die Cubikcentimeter Centigramme Fe sind.

Alphabetisch nach den Anfangsbuchstaben der lateinischen Formeln:

Fe × 1·238 = Bi (Wismuthmetall).
„ × 0·5 = Ca O (wasserleerer Kalk).
„ × 0·893 = Ca O, CO_2 (kohlensaurer Kalk).
„ × 0·643 = $C_2 O_3$ (wasserleere Oxalsäure).
„ × 1·123 = $C_2 O_3$, 3 H O (krystallinische Oxalsäure).
„ × 1 = Cd (Kadmium).
„ × 0·634 = Cl (Chlor).
„ × 0·2249 = $Cl O_5$ (Chlorsäure).
„ × 0·3648 = $Cl O_5$, K O (chlorsaures Kali).
„ × 0·312 = Cr (Chrommetall).
„ × 0·910 = $Cr_2 O_3$ (Chromoxyd).
„ × 0·598 = $Cr O_3$ (Chromsäure).
„ × 0·8733 = 2 $Cr O_3$, K O (doppelt chromsaures Kali).
„ × 0·565 = Cu (Kupfer durch Zink gefällt).
„ × 1·130 = Cu (Kupfer aus Kupferoxydul).
„ × 7·543 = Fe Cy, 2 K Cy, 3 H O (krystallinisches Blutlaugensalz).
„ × 11·760 = $Fe_2 Cy_3$, 3 K Cy (Kaliumeisencyanid).
„ × 3·5714 = Hg (Quecksilber).
„ × 4·838 = Hg Cl (Quecksilberchlorid, Sublimat).
„ × 0·491 = Mn (Manganmetall).
„ × 0·634 = Mn O (Manganoxydul).
„ × 0·777 = $Mn O_2$ (Manganhyperoxyd).
„ × 0·397 = $Mn_2 O_7$ (Uebermangansäure).
„ × 0·5646 = $Mn_2 O_7$, K O (übermangansaures Kali).

Digitized by Google

Fe	×	0·903	= MoO_3 (Molybdänsäure).
„	×	0·339	= NO_3 (salpetrige Säure).
„	×	0·3214	= NO_5 (wasserleere Salpetersäure).
„	×	0·6018	= NO_5, KO (Kalisalpeter).
„	×	0·506	= NO_5, NaO (Natronsalpeter).
„	×	$\frac{\text{Nitrat}}{168}$	= Grammen desselben Nitrats.
„	×	1·849	= Pb (Blei aus oxalsaurem Bleioxyd).
„	×	0·2857	= S (Schwefel).
„	×	0·3036	= SH (Schwefelwasserstoff).
„	×	1·0535	= Sn (Zinn).
„	×	0·642	= wasserleerem Traubenzucker.
„	×	0·5809	= Zn (Zink).
„	×	0·724	= ZnO (Zinkoxyd).

Digitized by Google

Vierter Abschnitt.

Chromsäure.

Doppelt chromsaures Kali gegen Eisenoxydul.

Allgemeines Verhalten.

Diese zuerst von Penny und unabhängig von ihm auch von Schabus angegebene Methode beruht auf der Zersetzung der Chromsäure in saurer Lösung durch Eisenoxydulsalze:

$$2\ CrO_3 + 6\ FeO = Cr_2O_3 + 3\ Fe_2O_3.$$

2 At. Chromsäure und 6 At. Eisenoxydul geben 1 At. Chromoxyd und 3 At. Eisenoxyd. Diese Zersetzung findet augenblicklich beim Umschütteln statt. In neutraler Lösung scheint eine Zersetzung nicht oder nur theilweise vor sich zu gehen, indem man dann die gelbe Farbe des chromsauren Salzes erkennen kann. Die freien Säuren können Salz- oder Schwefelsäure sein, wegen des Eisenoxyduls keine Salpetersäure.

Das doppelt chromsaure Kali hat als oxydirende Substanz die wesentlichen Vorzüge, dass seine Lösung ganz titerbeständig ist, dass man es sehr leicht im chemisch reinen Zustande herstellen kann, dass es kein Krystallwasser enthält und dass es, einmal durch Schmelzen von seinem hygroskopischen Wasser befreit, sich sehr lange aufbewahren lässt, ohne dass es sich verändert. Es kommt im Handel in grossen, hochmorgenrothen wasserleeren Krystallen vor, die sehr häufig ganz rein sind. Die wichtigste Verunreinigung ist die durch schwefelsaures Kali. Man kann jedoch nicht mit Barytsalzen auf Schwefelsäure prüfen, ohne die Chromsäure vorher zerstört zu haben, weil sie mit Baryt ein schwerlösliches, hellgelbes Salz bildet.

Digitized by Google

Die Chromsäure kann man zerstören, wenn man eine Lösung des Salzes mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür versetzt, welche selbst auch von Schwefelsäure frei sein muss, worauf sie ohne weiteres mit Chlorbaryum geprüft werden kann. Auch kann man das chromsaure Kali mit Salzsäure und Weingeist erwärmen, wobei sich flüchtige Producte entwickeln, die gelbe Lösung des Salzes aber in eine smaragdgrüne übergeht. Hierzu setzt man das Chlorbaryum in Lösung. Es darf nicht die geringste Trübung entstehen.

Sollte das Salz Schwefelsäure enthalten, so muss es einigemal umkrystallisirt werden. Das umkrystallisirte und nochmals auf seine Reinheit geprüfte Salz muss gegen Beimischung von organischen Substanzen geschützt werden.

Behufs der Abwägung muss es vollkommen getrocknet werden. Es kann dies in zweierlei Art geschehen. Man zerreibt das Salz in einem Mörser zu einem gröblichen Pulver und setzt es in einer Porzellanschale einem Wasserbade oder Sandbade aus, jedoch ohne es im letzteren zu schmelzen, und lässt die warme Schale über Chlorkalcium unter einer Glasglocke erkalten. Nach dem Erkalten füllt man es in ein Glas mit gut passendem Glasstöpsel, dessen Hals weit genug ist, um das Salz mit einem Löffel herausnehmen zu können.

Gewöhnlich wird das Salz einmal geschmolzen. Es schmilzt bei sehr niedriger Temperatur, und es kann diese Operation in einer Porzellanschale oder in einer Platinschale vorgenommen werden. Die Flamme hält man etwas entfernt, damit keine Ueberhitzung einzelner Theile stattfinde. Die Schale lässt man bedeckt über Chlorkalcium erkalten. Erst krystallisirt das Salz in grossen schwimmenden Platten, beim ferneren Erkalten bekommt es unzählige Risse, kleine Stückchen Salz fliegen in die Höhe, und das Ganze zerfällt zu einem Krystallmehl, wie man es beim Abwägen bestimmter Mengen gerade gebrauchen kann.

Das Eisenoxydul hat als reducirendes Mittel vor dem sonst empfohlenen Zinnchlorür gewisse Vorzüge und Nachtheile. Es ist ein Vorzug, dass es in saurer Lösung gegen den Sauerstoff der Luft und des Wassers unempfindlich ist, und für die Dauer eines Versuches als ganz gleichgültig angesehen werden kann. Dagegen hebt es die Farbe der Jodstärke nicht auf, weshalb man auf diesen schönen Indicator verzichten muss. Das Eisen lässt sich in ziemlich reinem Zustande als Eisendraht abwägen, und es hat feste, sehr haltbare Oxydulsalze, welche sich bequem zu Titersubstanzen anbieten. Das darauf Bezügliche ist unter Chamäleon (S. 183) ausführlich verhandelt worden.

Es kommt nun darauf an, das Ende der Operation, d. h. jenen Moment zu erkennen, wo die letzte Spur Eisenoxydul oxydirt worden ist. Da die Chromsäure nur auf Eisenoxydul wirkt, so ist einleuchtend, dass der zu bestimmende Eisengehalt als Oxydul vorhanden sein muss, und dass, wenn diese Bedingung nicht geleistet ist, zuerst eine Reduction des Oxyds oder Chlorids zu Oxydul oder Chlorür stattfinden muss. Diese

Digitized by Google

geschieht, wie unter Chamäleon ausführlich beschrieben ist, durch reines metallisches Zink. Die anderen vorgeschlagenen Reductionsmethoden, wie mit schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaurem Natron, haben den Nachtheil, dass ein Ueberschuss des Reductionsmittels immer durch Kochen weggebracht werden muss, wobei man leicht unsicher bleiben kann, ob das auch vollständig geschehen ist. Man ist dadurch in der Lage, oft sehr grosse Fehler machen zu können. Das Zink fordert nur eine genügend lange Zeit der Einwirkung, ein Ueberschuss ist aber ohne Nachtheil. Ich habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass die Einwirkung des Zinkoxydes auf das als Indicator anzuwendende Kaliumeisencyanid keinen störenden Einfluss hat, und deshalb die Vorbereitung des Versuches in ganz gleicher Weise, wie unter Chamäleon, zu geschehen hat.

Wir haben zwei sehr empfindliche Reagentien, welche ausschliesslich eines der beiden Oxyde des Eisens anzeigen, und diese sind Kaliumeisencyanid für Eisenoxydul, und Rhodankalium (Schwefelcyankalium) für Eisenoxyd. Durch Anwendung des Rhodankaliums kann man feststellen, ob die zu untersuchende Lösung Eisenoxyd enthalte. Es entsteht alsdann eine tief blutrothe Färbung. Hierbei muss Salzsäure vorwalten, da essigsaures Eisenoxyd mit Rhodankalium diese Reaction nicht zeigt. Nach Ausspruch dieser Prüfung muss die Probe der Reduction unterworfen werden oder nicht. Sobald sie vollkommen zu Eisenoxydul reducirt ist, beginnt die Bestimmung. Es wird immer vorausgesetzt, dass man die titrirte Lösung des doppelt chromsauren Kalis in der Bürette habe, und mit dieser den Versuch beendige. Man lässt die chromsaure Kalilösung zu der stark sauren Eisenoxydullösung aus einer Quetschhahnbürette, die hierzu allein anwendbar ist, weil man sie nicht aus der Hand zu legen hat, einfliessen, und prüft von Zeit zu Zeit, ob die Eisenlösung mit Kaliumeisencyanid noch eine blaue Färbung hervorbringe. Zu diesem Zwecke muss man sich die Gewissheit verschaffen, dass das Kaliumeisencyanid kein Blutlaugensalz enthalte. Diese Probe macht man einmal für den ganzen Vorrath.

Man löst ein Körnchen dieses Salzes frisch auf und setzt dazu eine Eisenoxydlösung, die entschieden kein Oxydul enthält. Diese Bedingung lässt sich leicht leisten, wenn man reinen Eisenoxyd-Ammoniakalaun anwendet, oder ein Eisenchlorid, dessen verdünnte Lösung von einem Tropfen Chamäleon schon gefärbt wird, oder ein Eisenchlorid, welches nach seiner Bereitung durch Salpetersäure kein Oxydul enthalten kann. Wird das Kaliumeisencyanid von dem reinen Eisenoxydsalze bräunlich gefärbt, ohne Spur einer Beimischung von Blau oder Grün, so ist es frei von Blutlaugensalz und brauchbar. Die Lösung des Kaliumeisencyanids ist aber nicht haltbar, setzt einen blauen Absatz ab und enthält dann auch Blutlaugensalz. Mit einer solchen Flüssigkeit kann man nicht zu Ende kommen, weil sie sowohl auf Eisenoxydul- als Eisenoxydsalze reagirt. Ich habe gefunden, dass sie nur im Lichte zerstört wird, und dass im

Digitized by Google

vollkommen dunklen Räume die Flüssigkeit sich sehr lange hält. Man stelle die Flasche aus weissem Glase in eine Kapsel aus dicker Pappe, verschliesse sie mit einem Stopfen, durch welchen die Tüpfelröhre fest hindurchgeht, und oben über den Stopfen schiebe man fest eine kreisrunde Pappscheibe, welche eben in die Pappkapsel hineingeht und alles Licht abschliesst. Man fasst beim Gebrauche diese Röhre an dem hervorragenden Ende an, und zieht sie mit der Pappscheibe und dem Stopfen aus dem Glase, um die Tropfen auf die Porzellanplatte aufzusetzen. Die Flüssigkeit kann sehr verdünnt sein. Ein Körnchen des Salzes von der Grösse einer Erbse reicht hin für 50 bis 60 cbcm der Probeflüssigkeit, und hierbei ist auffallend, dass eine sehr verdünnte Flüssigkeit ebenso deutlich gelb gefärbt ist, als eine solche, die 5 bis 6 mal mehr Salz enthält.

Von dieser Flüssigkeit macht man mit der Pipette eine Anzahl kleiner Tropfen auf einen Porzellanteller dicht neben einander und betupft einen solchen Tropfen mit einem aus der Probe herausgezogenen dünnen Glasstabe. So lange noch viel Eisenoxydul vorhanden ist, erscheint die Farbe glänzend berlinerblau; später wird das Blau trübe, undurchsichtig, durch Eisenchlorid grün erscheinend, noch später graublau mit braun gemischt. Diese fortschreitende Veränderung der Reaction gibt einen ziemlich sichern Anhalt über den Verlauf der Zersetzung, so dass man eine Zeit lang grössere Mengen Chromlösung ohne Gefahr zusetzen kann. Je trüber und unreiner das Blau wird, in desto kleineren Mengen setzt man zwischen jeder Probe von der Lösung hinzu, mit drei Tropfen, dann mit zwei, zuletzt mit einem Tropfen. Bei concentrirten Flüssigkeiten hat man darauf zu achten, dass man die blaue Farbe des Chromchlorids selbt nicht für die erwartete Reaction betrachte. Man setzt dann den Tropfen der Eisenflüssigkeit neben den Tropfen des Kaliumeisencyanids und schiebt ihn so heran, dass beide Tropfen sich vermischen. Es zeigt sich dann, ob die gemengten Stellen ein tieferes Blau zeigen als die natürliche Farbe des Chromchlorids. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross.

0·070 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak in 800 bis 900 cbcm Wasser gelöst geben noch deutliche Reaction, in 1000 cbcm noch eben eine grünliche Färbung. Da 0·070 g Eisensalz 0·010 g Eisen enthalten, so wird Eisen in 100000 Theilen Wasser gelöst noch eben angezeigt.

Obschon diese Arbeit eine Tüpfelanalyse ist, so ist sie doch nicht so zeitraubend, als man glauben sollte, und Erfahrung gibt eine solche Sicherheit, dass man eine Bestimmung bis auf einen einzigen Tropfen genau in verhältnissmässig kurzer Zeit ausführen kann. Die Anzahl der auf dem Porzellanteller gemachten Proben beschränkt sich zuletzt auf 8 bis 10. Die zu diesen Proben herausgenommene Flüssigkeit ist ganz ohne Bedeutung auf das Resultat, da man den Glasstab nur an der Spitze benetzt anwendet.

Digitized by Google

Sehr bequem ist es, einen kleinen feuchten Schwamm daneben liegen zu haben, an welchem man den Glasstab abstreicht, ehe man ihn wieder in die Flüssigkeit eintaucht.

Was die Stärke der anzuwendenden chromsauren Kalilösung betrifft, so liegen auch hier zwei Methoden vor, nämlich 1) die systematische und 2) die empirische. Die erste ist so regulirt, dass 1 cbcm $\frac{1}{10000}$ Atom Sauerstoff abgibt, wo alsdann durch 1 cbcm $\frac{1}{10000}$ Atom eines jeden Körpers angezeigt wird, welcher zu seiner Oxydation 1 At. Sauerstoff aufnimmt. 2 At. Chromsäure (Cr_2O_6) geben 3 At. Sauerstoff ab, es müsste also zu einer normalen Lösung $^1/_3$ At. doppelt chromsaures Kali, und zu einer Zehentlösung $^1/_{30}$ At. auf ein Liter genommen werden. Da aber Eisen nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, so ist 1 cbcm dieser Chromlösung $= \frac{2}{10000}$ At. Eisen. Bei der Prüfung dieses Verhältnisses zeigte sich, dass bei der früheren Annahme des Atomgewichtes des Chroms zu 26·78, wo das doppelt chromsaure Kali 148·67 wird, jedesmal chromsaures Kali zu viel vorhanden war, dass also das Atom des Chroms in Bezug auf Eisen = 28 zu hoch genommen war. Es kommt hier weniger auf eine absolut richtige Bestimmung des Chroms an, als auf sein Verhältniss zu Eisen und Eisenoxydulsalzen, und dies kann durch dieselbe Operation ermittelt werden, wodurch wir das Eisen zu bestimmen suchen. Es ist sogar vorauszusetzen, dass wenn wir in dieser Weise das relative Verhältniss zwischen Eisen und doppelt chromsaurem Kali feststellen, dann zugleich eine Anzahl kleiner Fehler, die in der Methode und in den Atomgewichten liegen können, unschädlich gemacht werden, weil sie bei der Titerstellung in ganz gleicher Art, wie bei der Eisenbestimmung vorkommen müssen. Zunächst wurde der Werth des anzuwendenden schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks durch eine Gewichtsanalyse festgestellt.

2 g dieses in feinen Krystallen angeschossenen und ganz lufttrocknen Salzes wurden in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt und vollkommen ausgewaschen.

Nach dem Trocknen und Glühen wog das Oxyd nach Abzug von 0·003 g Filterflasche 0·407 g. Diese sind = 0·2849 g Eisen = 14·245 Proc. Die Berechnung verlangt 14·286 Proc. 1 g dieses Doppelsalzes verbrauchte gegen Chamäleon 20·5 cbcm dieser Flüssigkeit; $^1/_7$ g Eisen, frisch gelöst, zerstörte ebenfalls 20·5 cbcm Chamäleon.

Es wurde zuerst genau abgewogener Eisendraht in Schwefelsäure gelöst und dazu von der berechneten Menge des chromsauren Kalis der grösste Antheil abgewogen hinzufügt und nur der letzte Rest nach dem Ausspruch des Versuchs aus einer sehr genauen und in 10tel cbcm getheilten Bürette hinzugefügt. Die dazu verwendete Chromlösung war eine andere und enthielt 10 g Salz im Liter, also 0·010 g im Cubikcentimeter.

Digitized by Google

Die gewogenen und gemessenen Mengen des chromsauren Kalis wurden zusammengelegt und daraus das Atomgewicht des chromsauren Kalis gerechnet.

Eisen g	Verbrauchtes chromsaures Kali in Grammen	Berechnetes Atomgewicht des chroms. Kalis
0·56	0·4919	147·57
0·56	0·492	147·60
0·56	0·4915	147·45
1·157	1·010	147·50
0·637	0·560	147·69
	Mittel . . .	147·56

Es kommen deshalb $\frac{147{\cdot}56}{30} = 4{\cdot}919\,g$ doppelt chromsaures Kali auf 1 Liter, und das Atom des Chroms gegen Eisen = 28 würde 26·24 sein. Um sich jedoch gegen Zufälligkeiten sicherzustellen, muss man die gemachte Lösung mit der Bürette selbst, die man zu Analysen gebraucht, prüfen.

Es wurde eine solche Chromlösung mit 4·919 g doppelt chromsauren Kalis im Liter dargestellt und in eine Bürette eingefüllt.

Sodann wurden 0·291 g Eisendraht abgewogen, in Schwefelsäure gelöst und mit dieser Flüssigkeit gemessen. Es wurden genau 52 cbcm davon verbraucht. Diese mit 0·0056 multiplicirt geben 0·2912 statt der angewendeten 0·291 g.

Ein Stück Eisendraht wog 0·408 g; es wurden verbraucht 73·1 cbcm Chromlösung. Dies gibt 0·40936 g Eisen.

Aus dem aus anderen Versuchen abgeleiteten Atomgewicht des Chroms zu 26·24, welches merkbar kleiner ist als das frühere 26·78, ergibt sich das Atomgewicht des doppelt chromsauren Kalis zu 147·59, und es käme zur Zehntellösung $^1/_{30}$ At. mit 4·9196 g. Aus den obigen mit Eisendraht vorgenommenen Versuchen war die Zahl 4·919 g hervorgegangen.

Es bleibt also die Zehntelchromlösung aus dem systematischen Gewicht von 4·919 g reinen doppelt chromsauren Kalis zu 1 Liter stehen.

Da man bei Tüpfelanalysen leicht den richtigen Punkt überschreitet, so ist es wichtig, eine solche überstürzte Bestimmung wieder in Ordnung bringen zu können. Man setzt dann eine kleine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zu, und vollendet die Analyse in gleicher Weise, aber mit grösserer Sorgfalt.

Digitized by Google

Ein Stück Eisendraht wog 0·310 g und die Bürette war eben bis 56·2 cbcm ausgelaufen, als man bemerkte, dass der richtige Punkt schon überschritten war. Es wurde nun 0·1 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zugesetzt und dann die Operation bis zu Ende gebracht. Es waren im Ganzen 58 cbcm verbraucht. Zieht man nun die 2·55 cbcm Chromlösung ab, die 0·1 g Eisensalz entsprechen, so bleiben 55·45 cbcm. Diese mit 0·0056 multiplicirt geben 0·31052 g Eisen, statt der angewendeten 0·310 g.

Oder einfacher, wenn man empirische Eisenlösung mit 70 g des Doppelsalzes im Liter mit amalgamirten Zink oder unter Petroleum (S. 189, Fig. 85) vorräthig hat, so setzt man davon 1 cbcm zu, titrirt wieder aus, und zieht 0·010 g Eisen ab.

Eisen und seine Verbindungen werden nach dieser Methode direct bestimmt, dagegen die oxydirenden Körper nach Restmethoden, indem ein Ueberschuss des Eisensalzes angewendet, und der Rest desselben mit Chromlösung zurückgemessen wird. Die Grundlage der Methode ist deshalb ursprünglich das Eisen. Ist aber einmal das Verhältniss von Eisen und chromsaurem Kali festgestellt, so kann man auch dieses Salz wegen seiner Unveränderlichkeit und leicht zu erreichenden Reinheit als Grundlage annehmen. Die Anwendung der empirischen Chromlösung wird im folgenden Artikel behandelt.

Eisen.

1) Im System:

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Zehntel-Chromlösung = 1 Proc. Substanz.	1 cbcm Zehntel-Chromlösung ist gleich
68. 2 At. Eisen .	2 Fe	56	0·56 g	0·0056 g
69. 1 At. Eisenoxyd	Fe_2O_2	80	0·80	0·0080
70. 2 At. krystall. Eisenvitriol .	$2(FeO + SO_3 + 7HO)$	278	2·78	0·0278
71. 2 At. krystallis. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak . .	$2(FeO + 2SO_3 + NH_4O + 6HO)$	392	3·92	0·0392

Digitized by Google

2) mit empirischer Chromlösung:

Das oxydirte Eisen liest man an der Bürette ab; die konstanten Factoren sind dieselben wie bei Chamäleon (S. 190).

Dass sich das Eisen nach dieser Methode bestimmen lässt, ist so eben gezeigt und mit Beispielen belegt worden. Das Eisen muss jedesmal in den Zustand des Oxyduls übergeführt werden, wenn es nicht schon in diesem Zustande vorhanden ist.

Hat man nur mit Eisenbestimmungen zu thun, so bedient man sich gewöhnlich der empirischen Methode.

1 At. doppelt chromsaures Kali gibt 3 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren das Oxydul von 6 At. Eisen = 168 Eisen. Um also eine empirische Chromlösung darzustellen, welche im Liter das Oxydul von 10 g Eisen oxydirt, hat man $\frac{147{\cdot}59 \,.\, 10}{168} = 8{\cdot}788$ g doppelt chromsaures Kali zu einem Liter zu lösen, und 0·8785 g zu einer zehntel empirischen Lösung.

Von der empirischen Lösung ist 1 cbcm = 0·010 g Eisen,
und von der Zehntellösung 1 cbcm = 0·001 g Eisen.

Zur Bestimmung des Eisens im Guss- und Stabeisen sowie im Stahl und Meteoreisen bedient man sich dieser Lösungen nach der Methode mit konstantem Gewicht, während in Eisenerzen der Gehalt aus der Bürette nach später, im angewandten Theil, zu beschreibenden Methoden verfahren wird.

Das Eisen soll nun, wie das Silber, zu Tausendsteln bestimmt werden. Um nun jedenfalls noch etwas Eisen in der mit chromsaurem Kali versetzten Lösung zu haben, wäge man etwas mehr als 1·000 g, also etwa 1·050 g, bei Gusseisen 1·2 bis 1·3 g ab.

Diese löse man mit Sorgfalt, dass nichts verspritzt, in reiner Salzsäure oder Schwefelsäure, und nach geschehener Lösung lasse man aus einer Pipette 100 cbcm empirischer Normallösung auf einmal hinzu. Ueber die Manipulation beziehe ich mich auf das, was von der empirischen Silberprobe gesagt werden wird. Aus den 1·050 Thln. der Probe sind nun 1·000 Thle. Eisen bereits oxydirt; man bringt nun die Flüssigkeit unter die mit Zehntelchromlösung gefüllte Bürette, und lässt diese Flüssigkeit unter Betupfen von Kaliumeisencyanid tropfenweise hinzu, bis die blaue Farbe derselben eben aufhört. Jeder Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit ist gleich 0·001 Eisen. Man addirt die Cubikcentimeter zu den 1·000 Thln., und berechnet die erhaltene Zahl auf die angewandten 1·050 Thle.

Die Auflösung selbst macht man am besten in einer etwas weiten und langen Probirröhre (20^{mm} auf 200^{mm}), die schief in einem Stative eingeklemmt und lose mit einem Stopfen bedeckt ist. Man kann auch das stinkende Gas durch eine Kautschukröhre in Wasser leiten. Die Auflösung ist beendigt, wenn die mit weissem Schaum schwimmenden Eisentheilchen verschwunden sind. Nach der Lösung spült man die Flüs-

Digitized by Google

sigkeit in eine passende Flasche, welche schon 100 cbcm der Chromlösung enthält. Man schüttelt um und titrirt mit der Zehntellösung in bekannter Weise zu Ende.

1·050 g Krupp'scher Gussstahl von einem Drehspahn der Spandauer Geschützgiesserei wurden nach der Lösung mit 100 cbcm (= 1 g Eisen) Chromlösung versetzt und erforderten noch 40·2 cbcm Zehntellösung. Es sind also im Ganzen 1·000 + 0·0402 oder 1·0402 Thle. reines Eisen in 1·050 Theilen Stahl enthalten oder 990·7 Tausendstel. Es enthält dieser berühmte Stahl also noch nicht ein ganzes Procent Kohlenstoff. Die Auflösung war sehr wenig durch Kohle getrübt, und das entweichende Gas roch sehr stark. Eine zweite Probe gab 989·5 Tausendstel.

Will man sich der gewöhnlichen systematischen Flüssigkeiten bedienen, so hat man etwas mehr als 0·56 g Eisen (etwa 0·58 g) abzuwägen, diese mit 100 cbcm der systematischen Zehntellösung zu versetzen, und dann mit einer Hundertstellösung die Analyse zu beendigen.

Bis jetzt hat man bei metallischem Eisen entweder nur die anderen Stoffe, wie Kohlenstoff, Silicium, bestimmt und das Eisen als Ausgleichung der gewogenen Substanz angesetzt, oder dasselbe als Oxyd gefällt und nach dem Glühen gewogen.

Chrom.

Chrom = 26·24; Chromsäure (CrO_3) = 50·24; doppelt chromsaures Kali ($2\,CrO_3 + KO$) = 147·59; chromsaures Bleioxyd ($CrO_3 + PbO$) = 161·81.

$$\begin{aligned} Fe \times 0{\cdot}312 &= Cr. \\ \text{„} \times 0{\cdot}598 &= CrO_3. \\ \text{„} \times 0{\cdot}8733 &= 2\,CrO_3 + KO. \\ \text{„} \times 1{\cdot}926 &= CrO_3, PbO. \end{aligned}$$

Die Chromsäure wird mit ihren eigenen Salzen gemessen und das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak oder das metallische Eisen ist nur der Zwischenkörper, auf den die bekannte Lösung und der unbekannte Körper bezogen werden.

Wenn man eine gegebene chromsaure Verbindung zu bestimmen hat, so tarirt man auf der Wage ein offenes Becherglas mit Eisendoppelsalz gefüllt. Die chromsaure Verbindung ist in saurer Lösung ebenfalls in einem Becherglase. Man bringt nun mit einem Löffel, alles über einem Bogen schwarzen Papiers, kleine Mengen des Eisensalzes zu der

Digitized by Google

chromsauren Verbindung, schüttelt um bis das Eisensalz gelöst wird und die Farbe des Gemenges rein smaragdgrün geworden ist. Es kommt darauf an, einen kleinen Ueberschuss des Eisendoppelsalzes zu haben, was man durch Prüfen auf einem Porzellanteller mit Tropfen einer Kaliumeisencyanidlösung erfährt. Im vorliegenden Falle soll die Vermischung beider eine blaue Färbung erzeugen. Man setzt das Glas mit dem Eisensalze auf die Wage zurück und bestimmt den verbrauchten Theil durch Gewichtszulage, wobei vorausgesetzt ist, dass nichts verloren gegangen, und dass das Fehlende sich wirklich in der Probe befinde; oder, wenn man eine ungefähre Kenntniss von dem Chromsäuregehalt hat, berechnet man die Menge des mehr als hinreichenden Eisensalzes, wobei man zweckmässig Zahlen nimmt, die sich glatt durch 7 dividiren lassen.

Man hat nun noch den kleinen Ueberschuss des Eisendoppelsalzes mit Chromlösung zu bestimmen, was in bekannter Art geschieht. Diesen berechnet man auf Eisen, zieht diese Menge von der durch Rückwägen erhaltenen ab, und multiplicirt das Eisen mit dem richtigen Factor, um die gesuchte Substanz zu erhalten.

Ein Beispiel möge dies anschaulicher machen. 1 g doppelt chromsaures Kali wurde zur Bestimmung genommen.

Es wurden demselben zuerst 7·7 g Eisendoppelsalz und Schwefelsäure zugesetzt, allein die Eisenoxydulreaction trat noch nicht hervor. Es wurde nun noch 0·7 g Eisensalz zugesetzt, also im ganzen 8·4 g = 1·2 g Fe. Dagegen wurden 4·5 cbcm empirischer Chromlösung (1 cbcm = 0·010 g Fe) gebraucht, es waren also 1·2 weniger 0·045 g = 1·155 g Fe als oxydirt worden; diese mit 0·8733 multiplicirt geben 1·0086 g, statt 1·000 g doppelt chromsauren Kalis; ferner wurden 3·028 g Eisendoppelsalz = 0·4326 g Fe, abgewogen und mit der Chromlösung gemessen. Es wurden 42·7 cbcm verbraucht. Obige 0·4326 g Fe mit 0·8733 multiplicirt geben 0·3777 g doppelt chromsaures Kali; jene 42·7 cbcm desselben enthalten aber 42·7 × 0·008788 = 0·37524 g dieses Salzes; also gute Uebereinstimmung.

Die Methode ist ganz parallel derselben Bestimmung durch Chamäleon (S. 223) und gibt sehr übereinstimmende richtige Resultate.

Manganoxyde.

$$Fe \times 0{\cdot}778 = MnO_2.$$

Das Verfahren ist ganz wie bei der Chamäleonanalyse (S. 195), nur die Bestimmung des Ueberschusses nach der Methode verschieden.

Digitized by Google

Kupfer.

Dieselben Verfahrungsarten und Konstanten, wie oben (S. 201) unter Chamäleon.

Salpetersäure.

Die Salpetersäure kann, wie unter Chamäleon (S. 207) durch Rückmessen des nicht oxydirten Eisenoxyduls von einer gewogenen Menge Eisensalz bestimmt werden. Die Behandlung der Probe und alle Vorsichtsmaassregeln sind ganz dieselben, wie oben beschrieben, nur wird hier das Eisenoxydul mit chromsaurem Kali zurückgemessen. Dieselben Konstanten gelten.

Streng's und Kessler's Methoden.

Streng hatte früher[1]) eine oxydimetrische Methode angegeben, welche sich auf die Wechselwirkung von Chromsäure auf Zinnchlorür in saurer Lösung gründete. Dieselbe wurde von vielen, unter andern auch von mir, mit lebhafter Anerkennung aufgenommen. Als ich dieselbe für die erste Auflage dieses Lehrbuches bearbeitete, fand ich, dass sie gewisse Unregelmässigkeiten darbot, welche von der Verdünnung und der Menge vorwaltender Säure abhingen, ebenso dass man nicht dieselben Zahlen erhielt, wenn man die Chromlösung zum Zinnchlorür fügte, als wenn man umgekehrt verfuhr. Ich fand mit Bestimmtheit, dass die Methode lange nicht diejenige Schärfe der Resultate darbot, die man von der Empfindlichkeit der Jodstärkereaction erwarten konnte, dass also der Grund in einem Fehler der Methode selbst beruhen müsse. Diesen Fehler fand ich bei Bearbeitung der Arsenigsäure-Jodmethode, und konnte dadurch

[1]) Pogg. 92, 57.

Digitized by Google

den allgemeinen Grundsatz aufstellen, wonach solche Methoden beurtheilt werden müssen.

Wenn der zu oxydirende Körper in eine Säure übergeht, so muss die Einwirkung in alkalischer Flüssigkeit geschehen.

Wenn der zu oxydirende Körper in ein Oxyd übergeht, so muss die Einwirkung in saurer Flüssigkeit geschehen.

Unter diesen Bedingungen entstehen genaue und gleichbleibende Resultate.

Chromsäure gegen Eisenoxydul bildet Chromoxyd und Eisenoxyd, also zwei Oxyde, und die Einwirkung ist in saurer Lösung konstant.

Chromsäure gegen Zinnchlorür bildet Chromoxyd und Zinnsäure, und die Einwirkung ist in saurer Lösung unsicher.

Jod gegen Zinnchlorür ist in saurer Lösung unsicher, in alkalischer bestimmt;

ebenso Jod gegen arsenige Säure und Antimonoxyd in saurer Lösung unsicher, in alkalischer bestimmt. In den drei letztgenannten Fällen entstehen die Säuren von Zinn, Arsen und Antimon und ein neutrales Haloïdsalz.

Aus obigen Gründen wurde die Streng'sche Methode in der 2. Auflage dieses Werkes weggelassen, und nur Chromsäure gegen Eisenoxydul beibehalten.

Aus der allgemeinen Betrachtung ergibt sich auch, warum die Kessler'schen Methoden [1]) keine genauen sind.

Derselbe stellte

1. Arsenige Säure gegen Chromsäure,
2. Antimonoxyd gegen Chromsäure,
3. Arsenige Säure gegen Uebermanganssäure,
4. Antimonoxyd gegen Uebermangansäure.

Arsenige Säure und Antimonoxyd (gleichbedeutend mit antimoniger Säure) werden nur in alkalischer Lösung vollständig oxydirt; da aber Chromsäure und Uebermangansäure durch ihre Reduction in Oxyde übergehen, die in alkalischer Lösung nicht existiren können, so können durch die beiden letzteren die beiden ersteren nicht gemessen werden. Es wird nicht in Abrede gestellt, dass kleine Mengen arseniger Säure und Antimonoxyd durch einen Ueberschuss von Chromsäure oder Uebermangansäure in saurer Lösung in Arsen- und Antimonsäure umgesetzt werden können, aber es geschieht dies nicht bei jeder Verdünnung und es geschieht nicht vollständig, so dass in saurer Lösung kleine Mengeu von arseniger Säure und Chromsäure nebeneinander bestehen können, ebenso von Antimonoxyd mit höheren Oxyden des Mangans und der Uebermangansäure.

Arsenige Säure und Antimonoxyd in saurer Lösung geben gegen Chromsäure kein deutliches Zeichen der Beendigung der Zersetzung, und

---

[1]) Pogg. 118, 17.

Digitized by Google

man muss mit titrirter Eisenlösung zurückmessen; gegen Uebermangansäure sind beide je nach der Verdünnung ungleich wirksam.

Man betrachte die Resultate von Kessler selbst. Auf 10 cbcm Arsenlösung gebrauchte er bei Verdünnung zu 100 cbcm 18·4 cbcm Chamäleon, bei Verdünnung zu 400 cbcm 20·2 cbcm desselben. Dann sagt er (Pogg. 118·49), dass bei der dunkeln, beinahe schwarzbraunen Farbe der Flüssigkeit der Moment der eintretenden Röthung äusserst schwierig zu bemerken gewesen sei. Das wird man wohl nicht für eine gute Methode zu halten haben. Die eingetretene rothe Färbung verschwindet oft noch nach einigen Minuten, woraus hervorgeht, dass arsenige Säure und Antimonoxyd mit Uebermangansäure eine Zeit lang nebeneinander bestehen können. Ebenso trostlos sind Kessler's Zahlen für 0·05 g Antimonoxyd, welche in 20 cbcm Salzsäure gelöst 16·2 cbcm Chamäleon, in 10 cbcm Salzsäure 22·6 cbcm Chamäleon, also 6·4 cbcm mehr erforderten.

Es handelt sich nicht darum, ob man mit Einhaltung aller Verhältnisse eine Reihe brauchbarer Zahlen erhält, sondern die Erscheinung des Endes muss scharf, und die Zahlen bei sehr ungleichen Verhältnissen gleich sein. Die Kessler'schen Methoden sind aber wegen Vorhandensein weit besserer nicht nur überflüssig, sondern sie sind geradezu schlecht, weil die Zersetzung, wie ich schon in der ersten Auflage (S. 285) im Jahre 1855 und später Lenssen 1863 in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie 2, 171 nachgewiesen hat, abnormal ist. Mit der Verdünnung nimmt die Menge des Chamäleons zu, mit erhöhtem Zusatz von Säure nimmt die Menge ab. Beides macht die Methode unbrauchbar. Gute Methoden sind Uebermangansäure und Chromsäure gegen Eisenoxydul, Jod gegen Zinnoxydul, arsenige Säure und Antimonoxyd in kohlensaurer Alkalilösung; dagegen schlecht sind arsenige Säure und Antimonoxyd in saurer Lösung gegen Chromsäure und Uebermangansäure. Solche Methoden haben nur so lange eine Berechtigung, als andere Methoden auf directe Oxydation sich stützend fehlen. Ist eine Einwirkung abnormal, so ist auch die Restmethode werthlos, weil dadurch Mengen als oxydirend zurückgemessen werden, die schon hätten reducirt sein sollen.

Digitized by Google

Jod

gegen unterschwefligsaures Natron.

Wechselwirkung der Stoffe.

Die Grundlage dieser elegantesten und schönsten aller maassanalytischen Methoden ist die oxydirende Wirkung des Jods gemessen durch unterschwefligsaures Natron.

Es ist vor Allem nothwendig, dass man ein chemisch reines, trocknes Jod habe. Dasselbe wird durch Sublimation von käuflichem Jod mit etwas Jodkalium dargestellt, um das darin enthaltene Chlor zu binden. Zuerst entweicht alles Wasser durch die Fugen zwischen Schale und Glasplatte und Jod setzt sich in schwarzen, trocknen, krystallinischen Blättern an die auf die Porzellanschale angeklebte Glasscheibe an. Je langsamer und stetiger die Sublimation geschieht, desto grösser, dichter und schöner werden die Krystalle.

Das unterschwefligsaure Natron kommt im Handel ziemlich rein und in chemischen Fabriken vollkommen rein vor. Wenn es chemisch rein ist, so bindet es das Jod genau im Atomverhältniss. Man kann sich jedoch hierauf nicht verlassen, sondern muss seine Stärke nach einem Versuche mit reinem Jod oder mit frisch bereiteter Zehnteljodlösung feststellen. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des unterschwefligsauren Natrons sind schwefelsaures Natron und Chlornatrium. Auf Schwefelsäure prüft man die Lösung mit Chlorbaryum, womit sie keine Spur von Trübung geben wird, wenn das Salz rein ist. Auf Chlor kann man nicht unmittelbar mit Silberlösung prüfen, weil Chlorsilber im unterschwefligsauren Natron löslich ist. Es muss daher erst die unterschweflige Säure zerstört werden. Dies geschieht durch Kochen mit Essigäure, bis der Schwefel sich vereinigt und gesetzt hat und die schweflige Säure entwichen ist, Filtriren und Zufügen von salpetersaurem Silberoxyd. Diese Prüfungen sind entbehrlich, wenn man sich ganz und gar auf das reine Jod stützen will; gleichwohl ist ein chemisch reines Salz sehr erwünscht, weil

Digitized by Google

man eine länger gestandene Jodlösung damit am leichtesten auf ihren wirklichen Werth zurückführen kann.

Das unterschwefligsaure Natron hat die Formel $S_2O_2 + NaO + 5HO = 124$. Wenn es mit einer Lösung von Jod in Jodkalium zusammenkommt, so binden 2 At. unterschweflige Säure 1 At. Sauerstoff aus 1 At. zersetzten Wassers, und es entsteht Tetrathionsäure und Jodwasserstoff:

$$2\,S_2O_2 + J + HO = S_4O_5 + JH.$$

In der Flüssigkeit kann man durch Barytsalze keine Spur Schwefelsäure entdecken. Es ist Regel, dass das unterschwefligsaure Natron nur in saure Flüssigkeiten komme, in denen bereits das zu messende Jod vollständig ausgeschieden ist. Ist dies der Fall, so geht das unterschwefligsaure Natron regelmässig in Tetrathionsäure über, ohne von der Säure zersetzt zu werden. Sonst aber wird dies Salz von freien Säuren zersetzt und es entstehen 2 At. Schwefel und 2 At. schweflige Säure:

$$2\,S_2O_2 = S_2 + 2\,SO_2.$$

Die 2 At. schweflige Säure nehmen, um in Schwefelsäure überzugehen, 2 At. Sauerstoff resp. Jod auf, sind also doppelt so stark in Bezug auf die Jodlösung, als die unterschweflige Säure, woraus sie entstanden sind, welche nur 1 At. Sauerstoff zu Tetrathionsäure aufnehmen:

$$2\,S_2O_2 + O = S_4O_5$$

und

$$2\,SO_2 + 2\,O = 2\,SO_3.$$

Es muss also die Bildung von schwefliger Säure vermieden werden, die sich übrigens jedes Mal durch gleichzeitige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel verräth. Aus diesem Grunde schwenkt man die saure jodhaltige Flüssigkeit beständig um, damit das einfallende Natronsalz nicht Zeit hat, örtlich durch die Säure zersetzt zu werden. Da auch die Jodstärke in verdünntem Zustande durch Erhitzen ausbleicht und nach dem Erkalten wieder blau erscheint, so ist es ebenfalls Regel, alle Messungen, welche mit der blauen Farbe der Jodstärke endigen, bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen. Gegenwart von einfach- und doppelt kohlensaurem Alkali bringt eigenthümliche Störungen in dem Gleichbleiben der Resultate hervor, weshalb dieselbe grundsätzlich zu vermeiden ist.

Chlor und Brom wirken ganz verschieden von Jod, indem sie mit unterschwefliger Säure Schwefelsäure bilden. Nach der Wechselwirkung von unterschwefligsaurem Natron mit Chlor oder unterchlorigsauren Salzen enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure, durch Barytsalze nachweisbar. Es darf deshalb direct kein Chlor damit zusammenkommen, sondern dasselbe muss durch Zusatz von Jodkalium in eine äquivalente Menge Jod umgesetzt sein.

Digitized by Google

Die Maassflüssigkeiten und Titerstellung.

12·7 g Jod und 24·8 g unterschwefligsaures Natron zu 1 Liter.

Die Grundlage der Messung ist die Wirkung des Jods. Dieser Körper eignet sich besonders zum Urmaass, weil er sich leichter wie die meisten anderen chemisch rein darstellen lässt und ein sehr hohes Atomgewicht hat. Es muss deshalb die Bereitung der Zehnteljodlösung mit der grössten Sorgfalt vorgenommen werden.

Um Zehnteljodlösung darzustellen wäge man $^1/_{10}$ At. Jod = 12·7 g auf einem Uhrglase genau ab, was bei grossen Krystallen auf dem offenen Glase geschehen kann. Man werfe diese Menge rasch in eine Literflasche, spüle alle Krystallrestchen mit der Spritzflasche nach und gebe ungefähr 18 g reines Jodkalium und 200 cbcm Wasser hinzu. In der gut verschlossenen Flasche bewirke man die Lösung durch öfteres Umschwenken ohne alle Erwärmung. Nun setze man etwa bis zu 500 cbcm Wasser zu und schüttele kräftig, um allen Joddampf in die Flüssigkeit aufzunehmen; zuletzt fülle man bis nahe an die 1000 cbcm Marke an und vermische durch Umschütteln. Die ganze Operation mache man an einem kühlen Orte mit kaltem Wasser und lasse nachher die Flüssigkeit zur Normaltemperatur von 14°R. warm werden, ergänze alsdann den letzten Rest Wasser bis genau an die Marke und schüttle um. Alle Lösungen, worin freies Jod enthalten ist, sollen nicht mit Korken, sondern mit gut schliessenden Glasstopfen verschlossen sein. Es ist zweckmässig diese Lösung in kleinen 200 bis 300 cbcm fassenden Flaschen, die beinahe gefüllt sind, aufzubewahren. In dieser Bewahrung hält sie sich ohne Verderbniss unbestimmt lange, und während des Gebrauchs kann sie nicht durch Dampfbildung schwächer werden.

Zu sehr scharfen Bestimmungen bedient man sich einer noch verdünnteren Flüssigkeit, die etwa nur $^1/_4$ oder $^1/_5$ dieser Zehntel- Flüssigkeit enthält. Man gebraucht sie aus sehr grossen Blasebüretten (S. 22), die in ganze Cubikcentimeter getheilt sind, und an denen man Zehntel-Cubikcentimeter abschätzt.

Das anzuwendende Jodkalium muss von Jodsäure frei sein. Man findet dies, wenn man eine mit Stärke versetzte Lösung mit etwas Salzsäure vermischt. Im Falle Jodsäure vorhanden ist., wird Jod ausgeschieden und die Flüssigkeit wird blau. Wenn die Flüssigkeit ungefärbt bleibt, so ist es anwendbar.

Die gleichwerthige Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird auf diese Jodlösung in der folgenden Art gestellt. Da 2 At. unterschweflige Säure nur 1 At. Sauerstoff oder Jod aufnehmen, so müssen auch 2 At. des unterschwefligsauren Natrons zur Anwendung kommen.

Digitized by Google

Im Falle das Salz rein wäre, würden 24·8 g davon gerade hinreichen, eine der Jodlösung gleichwerthige Lösung zu geben. Hat man eine grössere Menge dieses Salzes, so kann man mit der ersten Titerstellung zugleich seine Werthbestimmung in der Art vereinigen, dass man in Zukunft mit einer einfachen Wägung sich eine richtige Zehntellösung darstellen kann. Unter Voraussetzung, dass das unterschwefligsaure Natron rein sei, wäge man genau 24·8 g ab, bringe sie mit 2 g anderthalb kohlensauren Ammoniaks in eine Literflasche, löse, fülle an die Marke und schüttele um. Diese Flüssigkeit muss nun geprüft werden.

Man bringe 10 cbcm derselben in ein Becherglas, setze etwas Stärke zu und dann aus einer in 10tel cbcm getheilten Fussbürette die Zehntel-jodlösung bis zum Erscheinen der blauen Farbe. Der günstigste Fall wäre, dass man genau 10 cbcm gebraucht habe. Man wiederhole denselben Versuch mit 20 cbcm der ersten Flüssigkeit. Werden auch hier genau 20 cbcm Jodlösung verbraucht, so ist das Natronsalz rein, und die Maassflüssigkeit zehntelnormal. Jede Verunreinigung des Natronsalzes bewirkt, dass man weniger Jodlösung als das gleiche Volum verbraucht. Gesetzt, man habe statt 10 cbcm nur 9·7 cbcm Jodlösung verbraucht, also statt 100 cbcm 97 cbcm, so ist klar, dass das unterschwefligsaure Natron nur 97 Proc. reines Salz und 3 Proc. fremde Stoffe enthält. Statt der angewendeten 24·8 g hätte man nach dem Ansatze

$$97 : 100 = 24{\cdot}8 : x;\ x = 25{\cdot}57$$

25·57 g Salz anwenden müssen, und diese Zahl gilt nun in Zukunft für dieselbe Menge des vorhandenen und angewendeten unterschwefligsauren Natrons. Zu dem ganzen Liter hätten also 0·75 g des Salzes zugesetzt werden müssen. Nun sind aus obiger Literflasche bereits 30 cbcm Flüssigkeit verbraucht, also nur noch 970 cbcm übrig, und da würde nach dem Ansatze

$$1000 : 0{\cdot}77 = 970 : x;\ x = 0{\cdot}747$$

noch 0·747 g unterschwefligsaures Natron abzuwägen und in den 970 cbcm zu lösen sein. Nachdem dies geschehen, wiederholt man die Prüfung, und sie wird bei richtiger Arbeit und guten Apparaten auf den Tropfen zutreffen. Diese Flüssigkeit ist jetzt zehntelnormal.

Das unterschwefligsaure Natron kann zuweilen Spuren von schwefliger Säure enthalten. Man findet dies, wenn die mit Chlorbaryum versetzte und klar gebliebene Flüssigkeit mit Jodlösung einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt gibt. Ein solcher Gehalt kann, wie bei der arsenigen Säure, zum schnellen Verderben der Flüssigkeit führen.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons war nicht absolut haltbar, und musste früher unter Abschluss von Licht aufbewahrt werden. Man erkennt ihre Verderbniss immer an einem leichten Bodensatz von Schwefel. Seit ich den kleinen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak gegeben habe, hält sie sich auch im Lichte Jahre lang mit gleichbleibender Stärke und immer ohne Bodensatz.

Digitized by Google

Da die Jodreaction ungemein empfindlich ist und man bei sehr kleinen Mengen damit zu bestimmender Körper, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Mangan in Mineralien, zu wenige Cubikcentimeter der Lösung verbrauchen würde, um eine grosse Genauigkeit zu erreichen, so bereitet man sich zu diesen Zwecken $^1/_{100}$ Normallösung, indem man 100 cbcm von jeder der beiden Zehntellösungen in eine Literflasche bringt und mit Wasser bis an die Marke anfüllt.

1 Tropfen dieser Lösung, der bei der Jodlösung $^1/_{20}$ Milligramm freies Jod enthält, gibt mit Stärkelösung schon eine deutliche Reaction. Die entsprechende hundertstel Natronlösung ist aber sehr wenig haltbar und muss jedesmal frisch bereitet werden, am besten aus gewogenem Salz mit 2·48 g auf 1 Liter.

Urprüfung beider Flüssigkeiten.

Wenn die Flüssigkeiten längere Zeit gestanden haben, oder die Flaschen oft geöffnet worden sind, so hat man Ursache, die Richtigkeit der beiden Flüssigkeiten zu bezweifeln. Die Jodlösung wird schwächer durch Verdunsten von Jod beim Gebrauch der Flüssigkeit. Es ist zweckmässig vor dem Oeffnen der Flasche einmal umzuschütteln, um das verdunstete und in Tropfen an den Wänden hängende Wasser zu sammeln und auch den Joddampf wieder in die Flüssigkeit aufzunehmen. Der Glasstopfen muss sehr gut schliessen und mit Fett eingerieben sein. Man bewahrt die Flasche an einem schattigen Ort, am besten in einem Mauerschrank. Mit dieser Vorsicht hält sich die Flüssigkeit sehr lange richtig.

Die Urprüfung betrifft beide Flüssigkeiten, obgleich sie nicht immer beide gebraucht werden.

Die Jodlösung kann man in mehrerlei Weise prüfen; entweder 1) man geht auf eine gewogene Menge reines Jod zurück, oder 2) man misst sie gegen Zehntel arsenigsaures Kali aus.

Im ersten Falle wäge man eine beliebige Menge reines Jod zwischen Uhrgläsern oder in einem Platintiegel, bringe es in eine Stöpselflasche, setze Jodkalium und Wasser zu und lasse bis zur Lösung stehen. Dann lässt man unterschwefligsaures Natron einfliessen, bis die braune Farbe in hellgelb übergegangen ist; erst jetzt füge man Stärkelösung hinzu, und titrire auf farblos. Die verbrauchten Cubikcentimeter notirt man. Nun pipettirt man 10 oder 20 cbcm von der zu prüfenden Jodlösung in ein Becherglas und titrirt sie mit derselben Lösung von unterschwefligsaurem Natron auf farblos. Die 10 cbcm Jodlösung sollen im System 0·127 g Jod enthalten, und diese müssten, wenn sie richtig wären, eine Menge des unterschwefligsauren Natrons verbrauchen, die man aus dem eben gemachten Versuche mit reinem Jod durch eine Proportion berechnet. Wenn diese beiden Zahlen nicht gleich sind, so ist die Jod-

Digitized by Google

lösung nicht richtig und muss mit einem konstanten Factor multiplicirt werden, welchen man dadurch erhält, dass man diejenige Menge Cubikcentimeter, welche die Jodlösung verbrauchen soll, durch jene Menge dividirt, welche sie wirklich verbraucht hat.

Am schärfsten und leichtesten gelingt die Titerstellung nach der zweiten Methode mit zehntel arsenigsaurem Kali unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak. Diese Lösung ist bei gutem Verschluss unbestimmt lange haltbar. Ihre Darstellung wird im folgenden Abschnitt beschrieben werden. Man pipettire 10 oder 20 cbcm zehntel arsenigsaures Kali in ein Becherglas, verdünne ansehnlich, setze noch etwas kohlensaures Ammoniak und Stärkelösung zu, und titrire auf lichtblau. Die Erscheinung ist sehr scharf und sicher, und selbst bei einer Jodlösung von $^1/_4$ oder $^1/_5$ der Stärke der zehntel Lösung ist man nicht um einen Tropfen in Zweifel. Es muss kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss vorhanden sein, welches auf die Jodstärke nicht den geringsten Einfluss ausübt, dagegen der arsenigen Säure gegenüber als Alkali wirkt.

Durch einen solchen Versuch kann man den Werth jeder beliebigen Jodlösung ohne weiteres ins System rücken, ohne mit den Atomgewichten mehr zu schaffen zu haben, als in der Berechnung liegt.

Hat man eben die Jodlösung richtig gemacht, so kann man die Lösung des unterschwefligsauren Natrons daraufstellen. Man pipettirt 10 oder 20 cbcm Jodlösung in ein Becherglas, setzt Stärke zu, und titrirt mit der anderen Lösung auf farblos. Dann macht man sie in einem Mischzylinder der Jodlösung gleichwerthig, indem man mit Wasser verdünnt, oder noch etwas unterschwefligsaures Natron darin auflöst und den Versuch wiederholt.

Gebraucht man die Hyposulfitlösung allein, so vergleicht man sie mit einer frisch gewogenen Menge reinen Jods, welches in Jodkalium aufgelöst wird. Eine gewogene Menge Jod verbraucht eine bestimmte, zu findende Menge der Natronsalzlösung, hätte aber im System (nach dem Ansatz: $1000 : 12{\cdot}7 = \text{Jod} : x$) eine andere Menge verbrauchen sollen. Der Factor ist nun wieder die Sollmenge dividirt durch die Anzahl Cubikcentimeter, welche wirklich verbraucht wurden.

Die Stellung auf frisch abgewogenes unterschwefligsaures Natron ist weniger sicher, weil man keine bestimmten Zeichen der Titerrichtigkeit dieses wasserhaltenden Salzes hat, selbst wenn Reinheit von Chlor und Schwefelsäure nachgewiesen ist.

Die Stärkelösung.

Die Stärke wird mit etwas kaltem Wasser vertheilt und dann mit etwa ihrem hundertfachen Gewichte kochenden Wassers übergossen und

Digitized by Google

umgerührt. Man lässt den dünnen Kleister in hohen Zylindern absetzen und kann das Abgegossene, wenn es einigermassen klar ist, ohne Weiteres, sonst aber nach einer vorherigen Filtration gebrauchen. Diese Lösung ist sehr dem Entmischen unterworfen. Eine verdorbene Stärkelösung gibt mit Jod keine blaue, sondern eine braune Farbe. Die filtrirte und ganz klare Stärkelösung zeigt die blaue Farbe viel schöner, rascher und sicherer, als eine trübe Lösung, worin feste Theilchen schwimmen, welche erst nach einiger Zeit der Wirkung entfärbt werden.

Bei den vielfachen Anwendungen der Jodlösung und des unterschwefelsauren Natrons in der Maassanalyse ist es eine grosse Belästigung, dass man jedes Mal sich zuerst eine Stärkelösung durch Kochen bereiten soll, und dass dieselbe frisch bereitet nicht klar sein kann, sondern erst durch Absetzenlassen oder Filtriren klar wird.

Zum Haltbarmachen der Stärkelösung sind bis jetzt 4 Substanzen mit Erfolg angewendet worden und zwar: 1) Kochsalz, 2) Chlorzink, 3) Chlorkalcium, 4) Salicylsäure. Von diesen hat Chlorzink die grösste erhaltene Kraft, wodurch die Stärkelösung unbestimmt lange brauchbar bleibt und selbst in der Wärme eines Sommers nicht verdirbt. Dagegen kann sie bei Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien nicht angewendet werden, und gibt, wenn kohlensaures Natron vorhanden ist, einen Niederschlag, der zwar nicht vollkommen hinderlich, aber doch unangenehm ist. Salicylsäure in weingeistiger Lösung der gekochten Stärke zugesetzt erhält dieselbe sehr gut und lange, kann aber bei Gegenwart von kohlensaurem Natron nicht angewendet werden, weil sie damit selbst die Jodlösung entfärbt. Chlorkalcium, von Flückiger vorgeschlagen, erhält besser als Kochsalz, gibt aber mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag wie Chlorzink. Das Kochsalz hat die geringste erhaltende Kraft, dagegen den grossen Vorzug, dass es unbedenklich in allen Fällen angewendet werden kann.

Um sich diesen Vorzug zu sichern, verfahre man in der folgenden Weise. Die frisch gekochte und eine Nacht in einem Keller abgesetzte Stärkelösung giesse man von dem dicken Bodensatze ruhig ab und löse darin Kochsalz bis zur Sättigung auf. Die noch etwas trübe Flüssigkeit vertheilt man in kleine Gläser von 100 bis 150 cbcm Inhalt und bewahrt sie, bis auf ein's im Laboratorium, im Keller auf. Bei der Kellertemperatur hält sich die mit Kochsalz gesättigte Lösung sehr lange ohne Verderben und gibt herausgenommen bei der Prüfung mit Jodlösung sogleich die rein blaue Farbe ohne eine Beimischung von Violett, was schon ein Zeichen eines eintretenden Umschlags ist. Die schönste Reaction gibt filtrirte Stärkelösung. Man nimmt dann die mit Kochsalz gesättigte und lässt die Filtration durch ein Sternfilter im Keller vor sich gehen, was zwar sehr lange dauert, aber auch weiter keine Mühewaltung mehr beansprucht. Für alle Fälle bereitet man sich auch eine beliebige Menge Chlorzinkstärke. Man giesst die über Nacht abgesetzte, noch etwas trübe Flüssigkeit von dem Bodensatze ab und setzt koncentrirte Chlorzinklösung, die aber von Eisenchlorid frei sein muss, hinzu und lässt nochmal

Digitized by Google

in hohen Zylindern absetzen. Es scheidet sich jetzt eine wasserklare Stärkelösung ab, die ohne Filtration getrennt werden kann. Den letzten Rest bringt man auf eine Sternfilter und gibt ihm Zeit abzulaufen.

Vorbereitende Arbeiten.

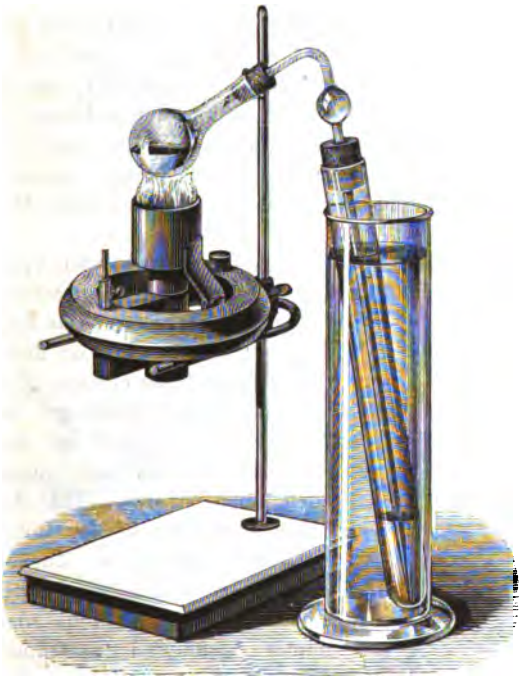
Eine grosse Anzahl sauerstoffhaltiger Körper entwickeln mit starker Salzsäure gekocht Chlorgas, und zwar entsprechend entweder der ganzen Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs (Chlorsäure), oder nur einem Theile desselben (Chromsäure, Hyperoxyde), je nach ihrer Natur. Wenn man das ausgetriebene Chlor in einer vorgelegten Auflösung von reinem Jodkalium auffängt, so scheidet sich eine dem Chlor entsprechende Menge Jod aus, und wenn dieses mit unterschwefligsaurem Natron gemessen wird, so erhält man eine Bestimmung des Sauerstoffs, und somit des Körpers, von dem er herrührte. Eine ähnliche Methode ist in sehr ausgedehntem Maasse von Bunsen zu seinen Bestimmungen angewendet worden.

Es kommt darauf an, dass sich der Apparat leicht handhaben lasse, dass er möglichst wenige und sicher schliessende Verbindungen habe. Röhren von vulkanisirtem Kautschuk zeigten sich weniger gut, als reine, dichte, mit Paraffin getränkte Korke. Beim Eröffnen des Apparates mit Kautschuckröhren habe ich oft den Geruch von Chlorschwefel wahrgenommen. Dagegen ist schwarzes biegsames Gummi ohne Nachtheil. Als einfachen und sehr sicher wirkenden Apparat kann man den in Fig. 97 anwenden. Ein kleines Kölbchen von 55 bis 60 cbcm Inhalt bis an den Hals ist mit einem reinen Korbe mit der Leitungsröhre verbunden. Dieselbe hat eine aufgeblasene Kugel und ist in eine dünne Spitze ausgezogen, beides, um ein etwaiges Zurücksteigen unschädlich zu machen. Die Leitungsröhre geht durch einen losen Kork in die verdichtende Glasröhre von 320 bis 340 mm Länge und 25 bis 30 mm Weite, und steht selbst in einem starken Glaszylinder von 320 bis 330 mm Höhe und 60 bis 70 mm Weite, oder wie man ihn gerade hat. Dieser ist bis fast an seinen Rand mit Kühlwasser gefüllt. Der ganze Apparat steht ohne besonderes Stativ fest, indem sich die Verdichtungsröhre an die Wandung des grossen Zylinders anlehnt. Man füllt eine genügende Menge Jodkaliumlösung in den inneren Zylinder, dann die Substanz in das Kölbchen, übergiesst sie mit einer reichlichen Menge starker Sulzsäure, verbindet die Röhre durch starken Druck mit dem Kölbchen und stellt die Flamme darunter. Die Entwicklung des Chlorgases beginnt bald; geht sie zu

Digitized by Google

lebhaft, so mässige man die Flamme, doch darf sie nicht zu sehr nachlassen, weil sonst ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu besorgen wäre.

Fig. 97.



Chlordestillation.

Sobald Chlor übergeht, scheidet sich Jod in der Verdichtungsröhre aus, und wenn dasselbe nicht ganz gelöst bleibt, so fügt man noch etwas Jodkalium zu, was durch Lüften des Stopfens auf der Verdichtungsröhre oder einen besondern Eingusstrichter geschehen kann. Dieser Stopfen auf dem Verdichtungszylinder darf an sich nicht fest schliessen, sondern muss die durch das Kochen ausgetriebene Luft des Kolbens durchlassen. Wenn man an dem knatternden Geräusch der Blasen hört, dass keine Luft mehr übergeht, und auch die Farbe der kochenden Flüssigkeit ein Ende der Zersetzung anzeigt, zieht man den Destillationsapparat, an dem freien Korke angefasst, aus der Röhre, spritzt die Röhre äusserlich ab und stellt ihn zur Seite. Man leert den Inhalt der Glasröhre in eine weithalsige Flasche aus, spült nach und beginnt eine zweite Destillation derselben Flüssigkeit, nachdem noch eine kleine Menge Jodkaliumlösung vorgelegt hat. Es werden so die letzten Spuren Chlor ausgetrieben und sichtbar, indem sie die Jodkaliumlösung gelb färben. Nach Vereinigung beider Destillate bestimmt man das Jod in der beschriebenen Art.

Das Chlorgas kann auch mit kohlensaurem Natron aufgefangen werden, alsdann muss aber die Vollendung der Analyse mit arsenigsaurem Kali bewirkt werden, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird.

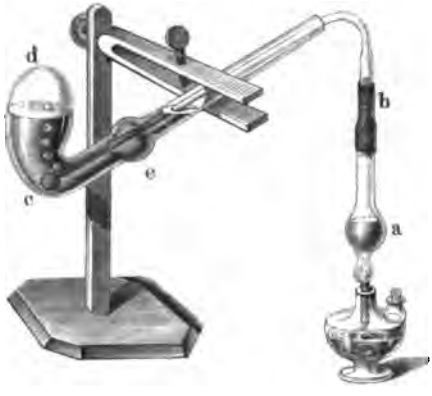
Um wegen des vorzuschlagenden Jodkaliums einigermassen im Klaren zu sein und dass man nicht eine ungebührliche Menge anwende, bediene man sich einer Lösung von reinem Jodkalium von $^2/_{10}$ Atom oder 33·2 g im Liter. Von dieser Lösung giesse man etwas mehr Cubikcenti-

Digitized by Google

meter in die Vorlageflasche, als man Procente reiner Substanz zu erwarten hat, wenn man im Atomgewicht abgewogen hat. Gesetzt, man habe Braunstein mit 0·435 *g* abgewogen und der Braunstein hätte anscheinend einen Gehalt von 50 bis 60 Proc. Manganhyperoxyd, so gebe man 70 cbcm der Lösung in die Vorlageflasche. Die Flüssigkeit enthält deswegen 2 At. Jodkalium, weil vorausgesetzt wird, dass 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt werde und das zweite Atom Jodkalium nothwendig ist, um das ausgeschiedene Jod in Lösung zu erhalten. Scheidet sich sichtbar Jod in der Flüssigkeit aus, so ist zu wenig Jodkalium vorhanden und man kann dann von derselben Lösung noch eine genügende Menge zusetzen, um das Jod zu lösen, oder auch ohne dies, weil sich das Jod beim Messen löst.

Bunsen bediente sich zur Chlordestillation des nebenstehenden Apparates (Fig. 98). Die absorbirende Flüssigkeit ist in dem umgekehrten Retörtchen enthalten. Das Ende der Destillationsröhre ist durch ein Glasventil geschlossen. Dies ist eine kleine Glaskugel mit Stiel, welche so leicht ist, dass sie schwimmt, und also immer nach oben strebt. Mit dem Stiele steckt sie in der Röhre. Es soll dadurch das Zurücksteigen der Flüssigkeit vermieden werden, was wohl nicht immer genügend stattfindet. Auch ist nicht recht einzusehen, wie man die Röhre mit dem Ventilkügelchen in den Hals der Retorte einbringen kann, ohne dass es herausfällt.

Fig. 98.



Bunsen's Chlordestillationsapparat.

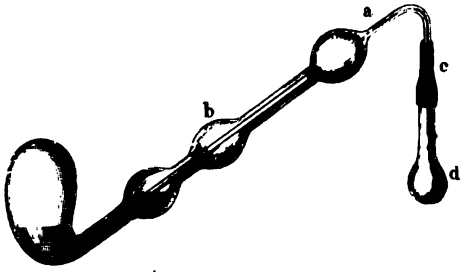
Fresenius bediente sich zu demselben Zwecke des Apparates Fig. 99. In den Hals der Retorte sind einige Kugeln aufgetrieben, um die aus dem Bauche vertriebene Flüssigkeit aufzunehmen. Ebenso ist die Leitungsröhre mit einer Kugel versehen, um beim Zurücksteigen noch Zeit genug zu haben, die Röhre herauszuziehen. Das so gefürchtete Zurücksteigen findet übrigens gar nicht statt, wenn die Flamme geschützt ist und nicht durch Luftzug von dem Kölbchen abgeweht werden kann. In dem zuerst beschriebenen Apparate (Fig. 97) wird es durch rasches Herausziehen umgangen, oder man kann auch eine kleine Weingeistflamme zur Hand haben, welche man während des Ausziehens unterhält.

Wenngleich die Chlordestillation mit Leichtigkeit nach der gegebenen Anleitung ausgeführt werden kann, so lässt sie sich doch in einer sehr grossen Menge von Fällen ganz umgehen und durch eine Digeston

Digitized by Google

in einem hermetisch verschlossenen Glase ersetzen. So werden die chlorsauren, jod- und bromsauren, chromsauren Salze, alle Hyperoxyde, Eisenchlorid und eine Menge anderer Stoffe durch blosse Digestion mit Salzsäure und Jodkalium vollständig zersetzt, und nach dem Oeffnen des Gefässes hat man nur das ausgeschiedene Jod zu bestimmen. Man bedarf dazu Gläser von 30 bis 200 cbcm Inhalt, ziemlich starken Wänden und einem sehr gut eingeschliffenen Glasstopfen. Dabei wird man wohl das letzte Einschleifen mit feinem Schmirgel gern selbst übernehmen und beim Drehen des Stopfens denselben immer etwas herausziehen, um das Schmirgelpulver zu vertheilen, damit es keine Ringe einschneide.

Fig. 99.



Fresenius' Chlordestillationsapparat.

Fig. 100.

Digerirflasche zur Jodentwicklung.

Das Glas wird während der Digestion in ein Gestell (Fig. 100) eingespannt, in welchem man den Stopfen fest auf das Glas schraubt. In einem hölzernen Brettchen stecken fest zwei Drähte, welche auf ihrer ganzen Länge mit einem Schraubengewinde versehen sind, um kleine und grosse Gläser darin einzuspannen. Zwei leicht laufende Flügelmuttern pressen den Stopfen fest auf das Glas auf. Ehe man es zu Analysen gebraucht, probire man es auf seinen dichten Schluss, indem man es einspannt und ganz unter warmes Wasser versenkt. Herausdringende Luftblasen bemerkt man leicht und muss dann durch besseres Einschleifen nachhelfen. In dieses Glas werden die zu untersuchenden Körper mit starker Salzsäure und einer genügenden Menge Jodkalium gebracht. Letzteres muss gelöst sein, da es sich in der Salzsäure sehr schwierig löst. Pulverige Körper bringe man zugleich mit einer Menge von Granaten hinein, um während der Digestion durch Schütteln das Pulver zu zertheilen. Um die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die Jodwasserstoffsäure zu vermeiden wirft man vor dem Verschliessen eine Prise doppelt kohlensaures Natron hinein oder füllt den leeren Raum aus einer bereiten Kohlensäureentwicklung mit diesem Gase. Man senkt das Digestionsglas ganz unter Wasser in einem kupfernen Gefässe und

Digitized by Google

erwärmt dies auf einem Ofen oder einer Flamme, je nach der Natur des Körpers, bis zum Kochen. Man erkennt leicht, ob sich Jod ausscheidet und ob die Körper gelöst sind. Im ersten Falle muss noch Jodkalium zugefügt werden. Nach der Digestion bringt man das Glas in kaltes Wasser, schüttelt um und nimmt den Stopfen weg. Die Flüssigkeit giesse man mit Nachspülen in einen weithalsigen Becher zur Messung, und wenn noch Jod ungelöst erscheint, so giesse man erst ab und dann neue Jodkaliumlösung hinzu, bis Alles gelöst ist. Diejenigen Fälle, wo die Digestion nicht an die Stelle der Destillation treten kann, sind solche, wo neben der zu bestimmenden Substanz noch Eisen- oder Kupfersalze vorhanden sind, welche aus Jodwasserstoffsäure Jod, aber nicht aus Chlorwasserstoff Chlor entwickeln. Andere Stoffe dieser Art scheint es nicht zu geben.

Die Operation der Jodbestimmung.

Da die Jodlösung nicht die Berührung von geschwefeltem (vulkanisirtem) Kautschuk gestattet, weil sich Jodschwefel bildet, welcher die Röhren hart macht, so muss man sie in eine Bürette mit Glashahn oder in eine Chamäleonbürette einfüllen, die entweder zum Neigen mit Blaserohr (Fig. 30, S. 22), oder zum Stehen mit Blasekugel (Fig. 32, S. 25) eingerichtet ist. Von der Jodlösung gebraucht man in der Regel kleine Mengen, um den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons zurückzumessen. Das unterschwefligsaure Natron fülle man in eine Quetschhahnbürette von grossem Inhalt. Mit diesen beiden Flüssigkeiten werden eine grosse Menge von sehr scharfen Bestimmungen gemacht.

Körper, welche Sauerstoff aufnehmen und die Jodstärke zu entfärben im Stande sind, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, unterschweflige Säure, arsenigsaure Alkalien, alkalische Antimon- und Zinnoxydullösungen, werden mit Stärkelösung versetzt und dann die titrirte Jodlösung zugesetzt, bis unter öfterem Schütteln der letzte Tropfen eine blaue Farbe hervorbringt. Diese zeigt an, dass der Körper kein Jod mehr aufnehmen kann, dass also freies Jod vorhanden ist, welches die Stärke blau färbt.

Die freies Chlor, aber keine unterchlorigsaure Alkalien, enthaltenden Körper werden mit überschüssigem reinem Jodkalium versetzt, bis eine braune Lösung entstanden ist. Da Jod nur in unzersetztem Jodkalium löslich ist, so zeigt die braune Farbe, dass wenigstens ein Theil Jod gelöst, also alles Chlor gebunden ist. Wenn auch ein Theil Jod ausgeschie-

Digitized by Google

den ist, so schadet dies nichts, weil es sich nachher in dem durch die Operation entstehenden Jodkalium löst; gerathener ist es immer, diesen Fall ganz zu vermeiden, weil, wenn Chlor einen Augenblick im Ueberschusse ist, sich Jodsäure bilden kann. Wenn dagegen kein Jodkalium im Ueberschuss ist, so schlägt sich das Jod ganz heraus und die Flüssigkeit erscheint blassgelb. Es muss dann noch Jodkalium zugesetzt werden, allein unbequem bleibt es immer, weil das Jod sich in der durch den Versuch verdünnten Lösung sehr langsam löst. Man sorge also dafür, das Jod ganz durch Jodkalium in Lösung zu halten.

Es ist schon oben angeführt worden, dass wegen der verschiedenen Wirkung von Chlor und Jod nur das letztgenannte zur Messung kommen könne. Ein anderer Grund liegt auch darin, dass Chlor die Stärke zerstört und dann selbst als gebunden erscheint, nachdem es in Salzsäure übergegangen ist. Endlich ist auch Chlor sehr flüchtig, Jod dagegen viel weniger.

Alle freien Sauerstoff enthaltenden Stoffe, welche mit Salzsäure Chlor geben, werden in der Regel mit Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen. Es wird dadurch eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, und diese in bekannter Weise gemessen. In vielen Fällen verfährt man auch so, dass man mit Salzsäure und Jodkalium digerirt und die abgekühlte Flüssigkeit unter die Bürette bringt. Die Ausführung dieser Arbeit wird unter den einzelnen Körpern beschrieben werden..

Wenn man mit unterschwefligsaurem Natron das Jod misst, so hat man ein sehr schönes Zeichen der Annäherung. Anfangs ist die Lösung tiefbraun vom Jod; nach Zusatz der Stärkelösung schwarzbraun. Mit der Abnahme des freien Jods tritt eine braunblaue Färbung ein, und gegen Ende das reine Blau der Jodstärke. Von da an geht man tropfenweise weiter, schwenkt reichlich um, und wartet bei jedem neuen Zusatz eine kurze Zeit, bis die Farbe stehen bleibt. Diese Uebergangsfarbe (teinte de passage) erlaubt mit dem Tropfen abzuschliessen.

Alles bei dieser Analyse anzuwendende Jodkalium muss von jodsaurem Kali frei sein. Da meistens das Jodkalium aus Jod und Aetzkali und durch nachheriges Glühen mit Kohle dargestellt wird, so können sich Spuren von Jodsäure wegen zu geringer Hitze oder nicht inniger Mischung mit der Kohle leicht der Zersetzung entzogen haben. Man erkennt die Jodsäure, wenn man das Jodkalium mit reiner Salzsäure versetzt und etwas erwärmt. Es scheidet sich dann Jod aus, die Flüssigkeit wird gelb und mit Stärkelösung versetzt blau. Die Entfernung der Jodsäure wäre nun eine sehr umständliche Arbeit, wenn man sie durch Schmelzen und Umkrystallisiren bewirken wollte. Man kann dies leicht in der folgenden Art ausführen. Man bereite sich eine kleine Menge Eisenjodür aus Eisenfeile und Jod durch digeriren mit Wasser. Nun bringe man die gesättigte Lösung des Jodkaliums in eine Kochflasche, erwärme die Flüssigkeit und setze allmälig Eisenjodür zu. Es entsteht meist von selbst

Digitized by Google

ein gelber Niederschlag von Eisenoxyd. Man füge noch mehr Eisenjodür und zuletzt etwas ätzendes Kali hinzu. Wenn der gebildete Niederschlag gelb ist, so fehlt es noch an Eisenjodür; ist er aber dunkelgrün, und wird er durch längeres Erwärmen ganz schwarz, und scheidet sich als Eisenoxydoxydul ab, so ist die filtrirte Flüssigkeit frei von Jodsäure und ungeachtet der kleinen Menge freien Kalis zu gebrauchen, da immer bei der Destillation und Digestion Salzsäure hinzukommt. Ist aber die Menge des Aetzkalis zu bedeutend, so nehme man sie durch zugetröpfelte Eisenjodürlösung so lange weg, bis ein eingetauchter Glasstab das rothe Lackmuspapier nur noch unmerklich bläuet. Endlich vermeide man immer Stärkelösung zu koncentrirten stark sauren Flüssigkeiten zu bringen. Die Stärke erleidet dadurch eine Veränderung, welche sie unempfindlich gegen Jod macht. Sie nimmt dann durch Jod eine röthliche Färbung an, die durch unterschwefligsaures Natron nicht verschwindet. Man geht dann leicht über den richtigen Punkt hinaus [1]).

Bunsen's Methode.

Die vorstehend beschriebene Methode fällt zum Theil mit der von Bunsen [2]) angegebenen zusammen. Bunsen misst Jod mit sehr verdünnter schwefliger Säure, und umgekehrt schweflige Säure mit sehr verdünnter Jodlösung. Die Grundlage der Messung ist der Gehalt von

[1]) Bei allen Arbeiten mit Jod erhält man eine Menge Flüssigkeiten, worin das Jod mit Chlormetallen, Kupfer, Zink, Arsen und anderen Stoffen verunreinigt ist. Um dasselbe wiederzugewinnen, sammelt man diese Flüssigkeiten in einem grossen weithalsigen Glase oder Topfe, der etwas Kalkhydrat enthält, mit Aufschrift „Jodreste". Um sie zu Gut zu machen, versetzt man sie zuletzt mit Kalchmilch und dampft etwas ab, um alle Metalle zu fällen und die freien Säuren zu sättigen, dann filtrirt man, dampft ein und destillirt mit Braunstein und roher Salzsäure.

Sind die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so kann man mit Kupfervitriol und Zinnchlorür fällen, und den Niederschlag nach Abgiessen der Flüssigkeit in den Sammeltopf bringen.

Der Kalk zersetzt auch das Kupferjodür. Statt der Destillation mit Braunstein kann man auch Chlorgas in die klar filtrirte Flüssigkeit leiten, bis sich über dem ausgeschiedenen Jod eine klare hellgelbe Flüssigkeit zeigt. Man filtrirt auf einem Trichter ohne Filtrum mit Asbest- oder Baumwollenpausch und wäscht mit Wasser aus. Die gelbliche Flüssigkeit fällt man mit Kupfervitriol und Zinnchlorür und bringt deren Niederschlag wieder in den Sammeltopf. Das Jod auf dem Trichter lässt sich beliebig verwenden.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 265.

Digitized by Google

reinem freien Jod in einer Maasseinheit der Jodlösung. Die Messung mit Jod überhaupt war von Dupasquier zuerst angewendet worden, jedoch nur auf solche Stoffe, welche direct mit Jod gemessen werden konnten. Bunsen hat der Methode eine grosse Ausdehnung gegeben, indem er durch vorbereitende Operation eine grosse Anzahl von Körpern in Aequivalente von Jod umsetzte und dann maass.

Freies Jod verwandelt schweflige Säure in Schwefelsäure, indem es 1 At. Wasser zersetzt, den Sauerstoff auf die schweflige Säure überträgt und selbst den Wasserstoff zu Jodwasserstoff aufnimmt; dagegen kann auch umgekehrt die Schwefelsäure die Jodwasserstoffsäure in schweflige Säure, Jod und Wasser zersetzen, je nach dem Grad der Koncentration und der Massenwirkung;

$$SO_2 + J + HO = SO_3 + JH \text{ und } JH + SO_3 = SO_2 + J + HO.$$

Soll nun die erste Umsetzung stattfinden, so muss eine so grosse Verdünnung stattfinden, dass die schweflige Säure nur etwa 0·03 bis 0·04 von einem Procent beträgt. Dieser von Dupasquier nicht gekannte Umstand machte die ganze Methode trügerisch, wenn man zu grosse Koncentration anwandte. Man muss also wegen dieser Verdünnung eine sehr grosse Menge von schwefliger Säure vorräthig haben, die nach Bunsen aus Zylindern, sonst aus hochgradigen Büretten auslaufen gelassen wird.

Ausser dieser Flüssigkeit besitzt man noch eine Jodlösung in Jodkalium von sehr schwachem Gehalt, um scharf messen zu können. Der Gehalt an freiem Jod wird nach einer Analyse festgestellt, oder besser durch Auflösen chemisch reinen Jods zu einem bestimmten Volum.

Schweflige Säure als Gegenstand der Analyse und Schwefelwasserstoff werden allein mit der Jodlösung gemessen, was sich von Dupasquier nur durch die jetzt vorgeschriebene Verdünnung unterscheidet; in allen anderen Fällen wird Jod mit schwefliger Säure gemessen. Um diese grossen Mengen schwefliger Säure leicht abmessen zu können, bedient man sich des umstehenden Apparates Fig. 101 (a. f. S.). Die schweflige Säure ist in der grossen Flasche, auch wohl mit einer Schichte Petroleum bedeckt, enthalten und fliesst durch ein Kautschuckrohr unten in die Bürette ein. Dies hat den Zweck, dass die Säure, welche leicht Sauerstoff aufnimmt, nicht an den inneren Wänden der Röhre mit zu viel Luft in Berührung komme. Die Bürette muss an 200 cbcm fassen und kann von 10 zu 10 cbcm getheilt sein. Alles Uebrige ist aus der Zeichnung klar.

Alle zu untersuchenden Körper, die kein freies Jod enthalten, werden in ein Aequivalent Jod umgesetzt. Chlor und Brom ohne Weiteres durch Zumischen von Jodkalium; alle anderen Körper, welche mit Salzsäure gekocht Chlor entwickeln, werden damit destillirt, das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen und dann das in Freiheit gesetzte Jod gemessen. Die gelbe Farbe des Jods wird mit ganzen Zylindern der schwefligen Säure weggenommen, jetzt klare Stärkelösung zugesetzt, und

Digitized by Google

mit der Jodlösung die blaue Farbe hervorgebracht. Man weiss nun aus einer Probe, wie viel Jodlösung einem Zylinder schwefliger Säure entspricht (t), dann wie viel Zylinder schwefliger Säure (n) angewendet wurden, und endlich wie viel Jodlösung man zurück gebraucht hat (t_1). n Zylinder schwefliger Säure entsprechen nt Jodlösung, davon gehen ab t_1 Jodlösung; es sind also $nt - t_1$ verbraucht. Kennt man nun den Gehalt (a) der Jodlösung in einer Maasseinheit (bei Bunsen Bürettengrade oder halbe Cubikcentimeter), so entspricht die zerstörte schweflige Säure einem Jodgehalt von $a(nt - t_1)$. Aus dieser Jodmenge wird nach Aequivalenten die Menge des anderen Körpers berechnet.

Fig. 101.

Aufbewahrung von schwefliger Säure.

Von dieser Methode unterscheidet sich die hier angenommene durch folgende Punkte:

Statt der schwefligen Säure ist das unterschwefligsaure Natron angenommen. Letzteres hat die Vorzüge, dass es haltbarer, selbst bei starken Verdünnungen, ist, während die schweflige Säure so leicht Sauerstoff aufnimmt, dass man vom Vormittag auf den Nachmittag schon wieder den Titer nehmen muss, was zwar schnell geschehen kann, allein doch immer eine Mühe ist und Zeit in Anspruch nimmt. Sodann ist es an keine Verdünnung gebunden, indem es bei jeder Verdünnung dieselben Resultate gibt. Und endlich kann man die Messung aus der Bürette in einer Operation vollenden, während das öftere Ausgiessen der Zylinder bei der Flüchtigkeit und der Oxydirbarkeit der schwefligen Säure leichter Veranlassung zu Verlusten und Fehlern giebt und in jedem Falle eine grössere Mühe ist. Der Umstand, dass das unterschwefligsaure Natron nichts durch Verdunsten verlieren und durch Aufnahme gewinnen kann, ist nicht ausser Acht zu lassen. Die erhaltenen Resultate sind eben so scharf und richtig, wie die mit schwefliger Säure erhaltenen. Statt der Chlordestillation haben wir in vielen Fällen eine Digestion in einer hermetisch verschlossenen Flasche vorgezogen, und bei vollständiger Zersetzung eben so scharfe Resultate wie durch die Destillation erhalten. Bei der Digestion ist jede Berührung organischer Körper und jeder Verlust unmöglich. Es ist dann auch die ursprüngliche Methode Bunsen's mehr und mehr durch die vorliegende ersetzt worden.

Digitized by Google

Ich habe später gefunden, dass die Bunsen'sche Methode in Bezug auf die Flüchtigkeit und Verdünnung der schwefligen Säure ungemein verbessert wird, wenn man die schweflige Säure in kohlensaures Ammoniak aufnimmt. Sie kann dann in jeder Stärke mit gleichem Erfolge benutzt werden.

Jod, freies und gebundenes.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm = 1 Pc.	1 cbcm zehntelunterschwefligs. Natron ist gleich
72. Jod	J	127	1·27 g	0·0127
73. Jodkalium . .	KJ	166·11	1·661	0·016611

1. Freies Jod.

Das freie Jod kann man natürlich mit zehntelunterschwefligsaurem Natron bestimmen, weil dieses auf Jod gestellt ist. Man löst die abgewogene Menge in reinem Jodkalium auf, setzt Stärke zu und nimmt die Farbe mit zehntelunterschwefligsaurem Natron hinweg. Man rechnet einen Tropfen ab, den man an der Bürette abschätzen kann, wenn man einige Cubikcentimeter auströpfelt und die Anzahl der Tropfen zählt. Oder man gibt einen kleinen Ueberschuss von der zehntelunterschwefligsauren Natronlösung und erzeugt die blaue Farbe mit Zehnteljodlösung. Zieht man die letzten Cubikcentimeter von den ersteren ab, so bleibt der Werth des Jods in Zehntellösung ausgedrückt.

0·250 g reines Jod wurden in Jodkalium gelöst und mit Stärke versetzt gemessen. Es wurden 19·7 cbcm zehntelunterschwefligsaures Natron verbraucht; diese geben 19·7 × 0·0127 = 0·2505 g Jod.

0·242 g Jod ebenso behandelt erhielten 19·1 cbcm zehntelunterschwefligsaures Natron und 0·3 cbcm Hundertstel Jodlösung, um die blaue Farbe herzustellen. Die 0·3 cbcm Hundertstellösung sind = 0·03 cbcm Zehntellösung, also im Ganzen verbraucht 19·07 cbcm. Diese mit 0·0127 multiplicirt geben 0·242189 g Jod.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Jods ist so ungemein scharf, dass man die kleinsten Mengen desselben mit der grössten Schärfe bestimmen kann. So wurden 0·0127 g Jod aus einer eigens dargestellten Lösung mit einer Pipette herausgenommen. Sie erforderten 10 cbcm $\frac{N}{100}$ - Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Dies gibt genau 0·0127 g Jod.

2. Gebundenes Jod.

a. Mit Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd.

Nach der vorstehenden Methode wird nur freies Jod bestimmt. Es kann jedoch auch das gebundene Jod bestimmt werden, wenn man es durch ein Verfahren in den freien Zustand versetzen kann. Zu diesem Zwecke bieten sich einzig die Eisenoxydsalze dar, welche durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisenoxydul oder Eisenchlorür und Jod zerfallen:

$$Fe_2O_3 + JH = 2FeO + HO + J$$

oder

$$Fe_2Cl_3 + JH = 2FeCl + ClH + J.$$

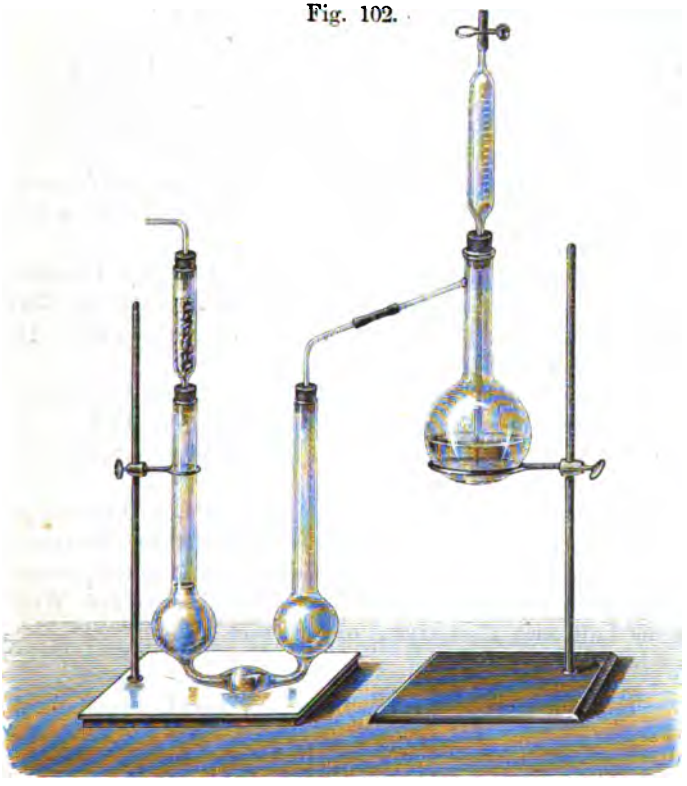
Die Eisenoxydsalze verdanken diese Anwendung ihrer Eigenschaft, mit Salzsäure gekocht nicht in Chlorür und freies Chlor zu zerfallen. Alle anderen Körper, welche im Stande wären, das Jod auszuscheiden, würden Chlor bilden und von diesem würde ein Theil mit übergehen und den Versuch unbrauchbar machen. Eisenchlorid lässt aber sehr schwierig die letzten Reste von Jod entweichen. Ich ziehe jetzt ein saures, schwefelsaures Eisenoxyd vor, welches aus Blutstein oder Caput mortuum und Schwefelsäure, aber nicht aus Eisenvitriol und Salpetersäure dargestellt ist, weil hier leicht Reste von Salpetersäure bleiben können, die mit vorhandenen Chlormetallen Chlor entwickeln würden. Dagegen kann man es aus Eisenvitriol, freier Schwefelsäure und hinein geleitetem Chlor darstellen, wenn man zuletzt alles freie Chlor wieder wegkocht. Ein Rest an Eisenoxydulsalz schadet nicht. Auch kann man den Eisenoxyd-Ammoniakalaun benutzen, wenn man ihm freie Schwefelsäure zusetzt. Das saure schwefelsaure Eisenoxyd hat vor allen Eisenoxydsalzen die schwächste Farbe, und man erkennt an dem Eintreten der blassen Farbe, dass alles Jod überdestillirt ist. Die Gegenwart von Schwefelsäure bei der Destillation von Jodkalium schadet hier nichts, weil ein Ueberschuss von Eisenoxyd vorhanden ist; ohne diesen würde sich Jod und schweflige Säure entwickeln.

Die Jodverbindung muss ein Salz sein, worin das Jod als Salzbilder und nicht als Jodsäure vorhanden ist. Man bringt die gewogene Jodverbindung in eine kleine Kochflasche mit überschüssigem schwefel-

Digitized by Google

saurem Eisenoxyd, welches freie Schwefelsäure enthält, damit sich kein Eisenoxyd absetze. Da sich das Jod nicht gut vollständig ohne Aspiration austreiben lässt, so ist in diesem Falle der Apparat Fig. 102 vorzuziehen, der schon beim Ammoniak verwendet wurde. Die Absorptions-

Fig. 102.



Absorption von Jod in Jodkalium.

röhre mit den zwei Kugeln ist bis in die Hälfte der Kugeln mit Jodkaliumlösung gefüllt, und kann zur Vorsicht in einem grösseren, mit Kühlwasser gefüllten Gefässe stehen. Die darauf sitzende Glasröhre ist mit Glassplittern oder Perlen gefüllt, die mit Jodkaliumlösung befeuchtet sind. Man verbindet die kleine Glasröhre auf der linken Seite mit einem Aspirator und nimmt den Quetschhahn auf der rechten Seite weg, wodurch ein Luftstrom in den Apparat geführt wird, dessen Stärke man an den Blasen im Entwicklungsgefässe erkennt. Durch eine untergesetzte Flamme wird das Kölbchen erhitzt. Es bilden sich violette Dämpfe, die sich im oberen Theile des Kolbens verdichten, aber bald durch die Wasserdämpfe in die Röhre und von da in den Absorptionsapparat geführt werden, wo sie sich im Jodkalium auflösen. Man lässt nun die Aspiration

Digitized by Google

etwas stärker gehen und kann das Ende der Austreibung daran erkennen, dass keine violetten Dämpfe mehr sichtbar sind und die kochende Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Man trennt die beiden Theile des Apparates und misst die jodhaltige Flüssigkeit mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron aus, indem man erst gegen Ende die Stärkelösung zusetzt.

Von einer Jodkaliumlösung, welche im Liter 1·308 g Jodkalium, also im Cubikcentimeter 1 Milligramm gebundenes Jod enthielt, wurden 10 cbcm so behandelt. Es wurden auf das ausgeschiedene Jod 7·8 cbcm Hundertstel unterschwefligsaures Natron verbraucht. Diese 7·8 cbcm Hundertstelflüssigkeit sind = 0·78 cbcm Zehntelflüssigkeit, und die mit 0·0127 multiplicirt geben 0·009906 g Jod, statt 0·010 g, welche darin enthalten waren.

Ebenso wurde 1 cbcm derselben Flüssigkeit mit Eisenalaun und Schwefelsäure destillirt, und darauf 0·76 cbcm Hundertstel = 0·076 Zehntelflüssigkeit von unterschwefligsaurem Natron verbraucht. Dies gibt 0·0009652 g Jod statt 0·001 g.

0·200 g Jodkalium mit saurem Eisensalz destillirt erforderten 12·1 cbcm $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron. Dies gibt 12·1 × 0·016611 = 0·20099 g Jodkalium; 0·5 g Jodkalium = 29·9 cbcm $^1/_{10} S_2 O_2$ = 0·49667 g Jodkalium.

In der rückständigen Eisenlauge ist eine dem Jod entsprechende Menge Eisenoxydul vorhanden, welches ebenfalls zur Bestimmung des Jods mit Chamäleon oder zehntelchromsaurem Kali benutzt wurde, wenn das Eisensalz frei von Oxydul war, doch hat dies keinen Werth, weil durch die Luft auch Eisenoxydul oxydirt sein konnte.

b. Mit Kupferchlorür oder -Vitriol.

Die Bestimmung ist die umgekehrte der Kupferbestimmung. Kommt zu einem gelösten Jodmetall Kupfervitriol, so wird die Hälfte des Jods ausgeschieden und die andere Hälfte als Kupferjodür gefällt. Wird die ausgeschiedene Jodmenge mit unterschwefligsaurem Natron gemessen, so geht sie in Jodnatrium über, von dessen Jod die eine Hälfte ausgeschieden, die andere gemessen wird, und so fortschreitend wird die eine Hälfte des Jods zweimal gemessen, was ebenso viel bedeutet, als dass die ganze Menge einmal gemessen wird. Es müssen demnach die gemessenen Jodmengen dem gebundenen Jod gleich sein und 1 cbcm zehntelunterschwefligsaures Natron ist = $\frac{1}{10000}$ Atom Jodmetall.

0·5 g Jodkalium mit überschüssigem Kupfervitriol gefällt und mit Stärkelösung versetzt, bis zum Verschwinden der Einfallstelle mit zehntelunterschwefligsaurem Natron austitrirt, erforderten 29·8 cbcm = 0·496 g Jodkalium statt 0·5 g. Ein andermal 0·494 g. Die Ausscheidung des Kupferjodürs hängt sehr von der Verdünnung ab. Bei starker Verdün-

Digitized by Google

nung scheidet sich nichts ab, und wird also auch kein Jod frei. Die Zahlen schwanken dann ausserordentlich. Die Methode lässt sich nicht unbedingt empfehlen, weil das Filtrat mit Chlorwasser und Stärke noch blaue Farbe zeigt. Viel sicherer bestimmt man das Jod durch vorherige Fällung als Kupferjodür (Cu_2J). Man versetzt Kupferchlorid mit Zinnchlorür, wodurch sich sogleich Kupferchlorür ausscheidet. Dieses ist in Salmiak löslich. Man fügt also von einer koncentrirten Salmiaklösung hinzu, bis sich die trübe Flüssigkeit aufhellt, und mit bräunlicher Farbe durchsichtig ist. Diese fügt man zu der Lösung des Jodsalzes, wodurch sich unlösliches Kupferjodür ausscheidet. Nach einiger Zeit setzt sich der Niederschlag ab und man kann die Probe machen, ob die überstehende Flüssigkeit mit dem Kupferchlorür noch eine Fällung bewirkt. Tritt das nicht mehr ein, so bringt man den Niederschlag auf ein genässtes Filtrum und wäscht ihn etwas aus. Das Filtrat ist so vollständig frei von Jod, dass Stärke und Chlorwasser keine Bläuung mehr hervorbringen. Den nassen Niederschlag sammt Filtrum bringt man in den Destillationsapparat von S. 261, Fig. 102, und destillirt das Jod unter Luftdurchsaugung mit saurem schwefelsauren Eisenoxyd ab, und misst das freigewordene Jod mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron. Die vorherige Fällung hat keinen anderen Zweck, als kleine Mengen Jod in verdünnten Flüssigkeiten in ein kleineres Volum zu bringen.

c. Mit Untersalpetersäure.

Diese Methode ist von Fresenius[1]) vorzüglich für sehr kleine Mengen gebundenen Jods empfohlen werden. Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder auch mit rauchender rother Salpetersäure, fügt 4 bis 5 g Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt tüchtig um. Nachdem sich der Schwefelkohlenstoff vereinigt hat, giesst man die Flüssigkeit von demselben in ein anderes kleines Glas, fügt noch einmal Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt um. Jetzt giesst man die jodfreie Flüssigkeit ab, vereinigt beide Mengen von Schwefelkohlenstoff und wäscht sie einigemal mit kleinen Mengen Wasser, die man jedesmal abgiesst. Den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff bringt man mit Wasser in ein Stöpselglas, und fügt so lange $^1/_{10}$ oder noch besser frisch bereitetes $^1/_{100}$-unterschwefligsaures Natron hinzu, bis die violette Farbe durch Schütteln eben verschwindet. Man kann diesen Punkt mit der grössten Bestimmtheit erkennen.

Eine Schwierigkeit besteht in der Trennung des gefärbten Schwefelkohlenstoffs von der wässerigen Flüssigkeit. Durch das Schütteln vertheilen sich Tropfen des Schwefelkohlenstoffs, haften an den Wänden des Glases und schwimmen auf dem Wasser. Beim Abgiessen werden diese Tropfen mit entfernt und entgehen der Messung.

---

[1]) Anleitung z. quantit. Analyse, 5. Aufl., S. 541.

Digitized by Google

Sehr leicht und sicher führt sich das Schütteln und Trennen des rosenroth gefärbten Schwefelkohlenstoffs durch eine mit Glashahn versehene Glasröhre, Fig. 103, aus. Man lässt den Schwefelkohlenstoff bis an den Kern des Glashahns ablaufen, fügt neuen zu der Flüssigkeit, schüttelt und lässt wieder ablaufen.

Fig. 103.

Es ist ferner die Ueberführung des Jods aus der Flüssigkeit in den Schwefelkohlenstoff hinein keine absolute, sondern nur eine sehr starke, wie zwischen Alkohol, Wasser und Aether, wo mehrmaliges Waschen mit der trennenden Flüssigkeit (Schwefelkohlenstoff, resp. Wasser) nothwendig ist, um eine vollständige Trennung zu bewirken. So lange die überstehende Flüssigkeit noch eine bräunliche oder gelbliche Farbe zeigt, reagirt sie noch deutlich mit Stärkelösung. Es kann deshalb die Waschung mit Schwefelkohlenstoff erst als beendigt angesehen werden, wenn die wässerige Flüssigkeit mit Stärke keine Bläuung mehr zeigt.

Jodbestimmung.

Die Messung des Jods im Schwefelkohlenstoff geht nicht so rasch wie in wässeriger Lösung und muss in einem Schüttelgläschen geschehen. Auch kann man Stärkelösung hinzufügen, wodurch die Reaction sich auch auf die wässerige Flüssigkeit erstreckt und viel sichtbarer ist. Schwefelkohlenstoff nimmt das Jod vollständiger in sich auf, als Chloroform. Von diesen waren vier Waschungen erforderlich, während mit Schwefelkohlenstoff zwei genügten, um die überstehende Flüssigkeit farblos zu machen. In demselben Verhältniss lässt sich aber auch das Jod schwerer aus dem Schwefelkohlenstoff herausziehen und messen. Um dies abzukürzen, muss man etwas Jodkalium zusetzen.

Bestimmung des Jods durch Oxydation.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm unterschwefligs. Natron = 1 Prc. Subst.	1 cbcm unterschwefligs. Natron ist gleich
74. $\frac{1}{6}$ Atom Jod .	$\frac{J}{6}$	21·166	0·21166 g	0·0021166 g

Digitized by Google

Die Bestimmung des gebundenen Jods, auf seine Ueberführung in Jodsäure gegründet, ist von Golfier-Besseyre[1]) und von Dupré[2]) bearbeitet worden. Die Methode ist bei beiden dieselbe, nur ist der Indicator verschieden. Dupré gibt nicht an, dass ihm die Methode von Golfier-Besseyre bekannt war.

Versetzt man eine Lösung eines Jodmetalls mit Chlor, so scheidet sich zunächst Jod aus. Vermehrt man die Mengen des Chlors noch weiter, so bildet sich JCl, das bei noch weiterem Zusatz in JCl_5[3]) oder durch Wasserzersetzung in die entsprechende Jodsäure JO_5 übergeht. Alle Chlorverbindungen des Jods, welche weniger Chlor als diese letztere enthalten, färben die Stärke blau, und den Schwefelkohlenstoff, das Chloroform, Benzin intensiv violett. Der Verbindung JCl_5 oder JO_5 geht diese Eigenschaft ab. Schüttelt man daher die Lösung eines Jodmetalls, der man nach und nach eine Lösung von Chlorwasser hinzufügt, mit chemisch reinem Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Stärke, so färben sie sich entsprechend violett oder blau. Bei fortgesetztem Chlorzusatz steigert sich die Färbung bis zu einem Maximum, nimmt dann allmälig wieder ab, bis sie endlich vollkommen verschwindet. Der Punkt des Verschwindens tritt plötzlich und mit der grössten Schärfe auf. Er bezeichnet die Grenze, wo das in der Flüssigkeit enthaltene Jod genau in JCl_5, resp. JO_5 übergegangen ist.

Die beiden Beobachter unterscheiden sich in ihrer Methode darin, dass Golfier-Besseyre Stärke als Indicator zusetzt, und mit unterchlorigsaurem Natron die blaue Farbe verschwinden macht, dagegen Dupré Chloroform und Schwefelkohlenstoff und ein sehr verdünntes Chlorwasser anwendet. Nach den von mir angestellten Vergleichsversuchen ist das Verfahren von Dupré besser und sicherer. Wendet man Stärke in saurer Lösung an, so entsteht nachher eine gelbe Färbung der Flüssigkeit von zerstörter Stärke; wendet man Stärke in alkalischer Lösung an, so zeigt die Flüssigkeit, auch wenn sie ganz entfärbt ist, mehrmals ein starkes Nachbläuen und über das Ende der Operation bleibt man ungewiss. Die Resultate bleiben hinter der richtigen Zahl zurück.

Es wurde folgende Bestimmung vorgenommen.

10 cbcm Jodkaliumlösung, mit 0·010 *g* Jod Gehalt, wurden mit verdünntem Chlorwasser und Chloroform geschüttelt, bis die rothe Färbung des Chloroforms verschwunden war. Es waren 85·8 cbcm Chlorwasser verbraucht worden. Um zu sehen, ob ein Ueberschuss von Chlor vor-

---

[1]) Schwarz, Anleitung zur Maassanalyse. 1853, S. 114.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 94, S. 465.

[3]) Die Existenz des Fünffach-Chlorjods wird in Abrede gestellt, sie lässt sich wenigstens nicht beweisen. Das Einfach-Chlorjod ist braun, das Trichlorid gelb. Da aber durch fernere Zufuhr von Chlor auch die gelbe Farbe des Trichlorids und die Eigenschaft Stärke zu blauen verschwindet, so ist wohl anzunehmen, dass das Fünffach-Chlorjod existire, wenn es sich auch nicht darstellen lässt. Berichte der d. chem. Gesellsch. 1875. 8. Jahrg. S. 487.

Digitized by Google

handen sei, wurde erst doppelt kohlensaures Natron und dann Jodkalium zugesetzt. In neutraler und alkalischer Lösung zersetzen sich jodsaure Salze und Jodkalium nicht. Als eine Stärkelösung zugesetzt wurde, erschien die Flüssigkeit leicht blau. Die blaue Farbe wurde mit $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron weggenommen und davon 1·2 cbcm verbraucht.

30 cbcm Chlorwasser, mit Jodkalium und Stärke versetzt, waren = 17 cbcm $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron, also die angewendeten 85·8 cbcm Chlorwasser = 48·62 cbcm $^1/_{100}$-Lösung. Davon gehen ab 1·2 cbcm, es bleiben also 47·42 cbcm $^1/_{100}$-Lösung zu berechnen = 4·742 cbcm $^1/_{10}$-Lösung und diese mit 0·00211 cbcm multiplicirt geben 0·010056 g Jod statt 0·010 g.

Man ersieht daraus, dass die Resultate im System ganz richtig sind. Um sich aber auch hiervon ganz unabhängig zu machen, kann man direct den Titer nehmen mit jener Jodkaliumlösung, welche 1·308 g Jodkalium im Liter, also 0·001 g gebundenes Jod im Cubikcentimeter enthält.

Von dieser Flüssigkeit pipettire man 10 oder 20 cbcm in eine Stöpselflasche von 200 bis 300 cbcm Inhalt und lasse anfangs, ohne Chloroform hinzuzufügen, aus der bis 0 gefüllten Bürette das Chlorwasser hinzufliessen. Die Operation wird dadurch bedeutend beschleunigt, da sich die Substanzen vollkommen durchdringen, und nicht erst durch Schütteln in Berührung kommen. Man setze so lange Chlorwasser zu, als man auf einer Unterlage von weissem Papier noch den leisesten Stich von gelber Farbe sieht, dann setzt man Chloroform zu und schüttelt heftig. Das Chloroform reisst das Jod aus der wässerigen Flüssigkeit an sich, färbt sich leicht rosenroth und die Flüssigkeit wird farblos.

Oft ist das Chloroform noch röthlich gefärbt und wird durch heftigeres Schütteln farblos. Dies rührt von unvollkommener Durchdringung her und kann durch längeres Schütteln vermieden werden. Man erhält nun den Werth des Chlorwassers direct in Jod ausgedrückt. Gesetzt, man habe auf 0·010 g Jod 85·8 cbcm Chlorwasser verbraucht, so ist

$$1 \text{ cbcm Chlorwasser} = \frac{0{\cdot}010}{85{\cdot}8} = 0{\cdot}000117 \text{ g Jod},$$

wie im obigen Falle. Jede andere Anzahl Cubikcentimeter Chlorwasser berechnet sich nach dieser Zahl ohne Weiteres auf Jod.

Das lange Schütteln und die ohne dasselbe fehlende Durchdringung der Stoffe gab mir die Idee ein, das Chloroform ganz zu umgehen, und die Analyse in eine Restanalyse zu verwandeln.

Man bringe die gewogene Jodverbindung in eine Stöpselflasche und giesse aus einer 100 cbcm Flasche oder Pipette einen Ueberschuss von Chlorwasser hinzu. An dem Verschwinden der gelben Farbe oder durch Betupfen von Stärkelösung auf einem Teller erkennt man, ob noch freies Jod vorhanden sei. Die Stärke darf nicht gebläuet werden. Jetzt setzt man doppelt kohlensaures Natron bis zur Neutralität und zuletzt Jod-

Digitized by Google

kalium zu. Es wird nun das überschüssige Chlor Jod ausscheiden, dagegen die gebildete Jodsäure nicht zersetzt werden. Man füge Stärke hinzu und nehme die blaue Farbe mit $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron hinweg. Mit demselben Chlorwasser, womit die obige Analyse gemacht worden, wurde nach der Restmethode der Versuch wiederholt.

10 cbcm Jodkaliumlösung = 0·010 g Jod erhielten 100 cbcm Chlorwasser, und es wurde einmal umgeschüttelt. Alle Farbe war verschwunden.

Es wurde etwas doppelt kohlensaures Natron, Jodkalium und Stärke zugesetzt und mit $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron farblos titrirt. Es wurden 8·9 cbcm davon verbraucht. Nach dem obigen Titer sind 100 cbcm Chlorwasser = 56·66 cbcm $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron; davon gehen ab 8·9 cbcm, bleiben 47·76 cbcm $^1/_{100}$- = 4·776 cbcm Zehntellösung; und diese mit 0·0021166 multiplicirt geben 0·010109 g Jod statt 0·010 g.

Würde man eine gleiche Menge Jod, als in dem Jodkalium enthalten war, im reinen Zustande abwägen und durch Chlornatron oxydiren, so würde man nur $^5/_6$ von der Menge gebrauchen, die zum Jodkalium erforderlich war, weil das Jod nicht auszuscheiden war. Da wir aber für freies Jod die vortrefflichsten Methoden haben, so ist es ganz ungeeignet hier den Titer mit freiem Jod zu nehmen, abgesehen davon, dass es in den Flüssigkeiten nicht löslich ist, und also die Einwirkung sehr langsam vor sich gehen würde. Die Methode von Dupré eignet sich also vorzugsweise für kleine Mengen Jod in Jodmetallen.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass bei dieser Analyse alle Oxyde, welche von Chlor oder Jod afficirt werden, vorher entfernt werden müssen. Auch organische Substanzen, wie sie in jodhaltigen Mutterlaugen vorzukommen pflegen, verursachen eine Ungenauigkeit in der Titrirung, die einen zu gross gefundenen Jodgehalt bedingen, weil alles von der organischen Substanz in Anspruch genommene Chlor auf Rechnung des Jods gesetzt wird. Man wendet daher nach Dupré in solchen Fällen besser statt der beschriebenen Methode die folgende an, bei der die störende Einwirkung der organischen Substanz vermieden ist. Es genügt zu diesem Zwecke, die das Jodmetall enthaltende Flüssigkeit so lange mit Chlorwasser oder Chlornatron von unbestimmtem Chlorgehalt zu versetzen, bis die Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs oder Chloroforms bei dem Schütteln eingetreten ist. Bei diesem Punkte ist der gesammte Jodgehalt in JCl_5 verwandelt. Setzt man jetzt Jodkalium hinzu, so werden auf 1 At. JCl_5 gerade 6 At. Jod frei. Titrirt man diese auf gewöhnliche Weise, so braucht man den gefundenen Jodgehalt nur durch 6 zu dividiren, um die zu bestimmende Jodmenge, welche in der Flüssigkeit enthalten war, zu erhalten. Zur Bestimmung des Jods eignet sich am besten die Zehntel-Lösung des unterschwefligsauren Natrons, nachdem man die Flüssigkeit stark verdünnt und mit Stärkelösung versetzt hat.

Im Ganzen scheint die Methode der Ausscheidung des Jods durch Destillation mit Eisenoxydsalzen einfacher und sicherer und wenn das

Digitized by Google

Jod in sehr kleiner Menge mit viel fremden Salzen gemengt vorhanden ist, so empfiehlt es sich, dasselbe vorerst mit Kupferchlorür, oder mit Kupferchlorid und Zinnchlorür oder mit Palladiumlösung zu fällen, und dann mit Eisenoxydsalzen zu destilliren.

Unterschweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung ist gleich
75. 2 Atome unterschwefl. Säure	$2\,S_2\,O_2$	96	0·96 g	0·0096 g
76. 2 Atome unterschwefligsaur. Natron	$2\,(S_2\,O_2 + Na\,O + 5\,HO)$	248	2·48	0·0248

Das unterschwefligsaure Salz muss in neutraler Lösung oder neben Bicarbonaten vorhanden sein. Man setzt Stärkelösnng zu und dann $^1/_{10}$-Jodlösung, bis die blaue Farbe eben stehen bleibt. Es ist die schärfste aller maassanalytischen Bestimmungen, wie umgekehrt auch die Jodbestimmung.

Es wurden 0·248 g oder $\frac{2}{1000}$ Atome des Salzes abgewogen, mit Stärke versetzt und mit $^1/_{10}$-Jodlösung blau titrirt. Es wurden genau 10 cbcm davon verbraucht. 10 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung stellen 10mal 0·0008 oder 0·008 g Sauerstoff vor. Demnach nehmen 0·248 g des Salzes 0·008 Sauerstoff durch Jod auf, oder 248 g nehmen 8 Sauerstoff auf. Aus 2 At. unterschwefliger Säure, $2\,S_2\,O_2$ entsteht also $S_4\,O_5$ oder Tetrathionsäure. Es ist dies die einfachste Analyse der Tetrathionsäure selbst.

Es dürfen natürlich keine anderen Stoffe vorhanden sein, welche die Jodstärke entfärben. Man muss sich dieses Umstandes auf anderem Wege versichern, denn die Bürette ist kein Reagens, sondern eine Wage.

Digitized by Google

Chlor, freies.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 cbcm $^1/_{10}$-unterschweflgs. Natron ist gleich
77. Chlor	Cl	35·46	0·003546 g

Bei der Oxydation der unterschwefligen Säure durch Jod erhält man eine Flüssigkeit, welche mit Barytsalzen keinen Niederschlag erzeugt, also keine Schwefelsäure enthält. Ganz anders verhält sich Chlor. Es entsteht sogleich Schwefelsäure, welche durch Barytsalze in saurer Lösung angezeigt wird. Wenn nichts anderes dabei entsteht, so überträgt 1 At. Chlor achtmal so viel Sauerstoff an die unterschweflige Säure als 1 At. Jod; denn 2 At. unterschweflige Säure, S_4O_4, müssen noch 8 At. Sauerstoff aufnehmen, um in 4 At. Schwefelsäure ($S_4O_{12} = 4SO_3$) überzugehen, während sie nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen, um in Tetrathionsäure (S_4O_5) überzugehen.

Fig. 104.

Pipette mit Saugröhre für Chlorwasser.

Fügt man dagegen dem freien Chlor eine überschüssige Menge Jodkalium zu, so verdrängt das Chlor daraus eine äquivalente Menge Jod, und diese kann nun mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. Die Flüssigkeit enthält alsdann keine Schwefelsäure.

10 cbcm Chlorwasser wurden aus einer Pipette in Jodkaliumlösung einlaufen gelassen und bis zum Verschwinden der gelben Farbe mit unterschwefligsaurem Natron versetzt. Es wurden 14·8 cbcm davon gebraucht.

Zum Vergleich wurden 15 cbcm Arseniklösung in ein Glas gebracht, und 10 cbcm Chlorwasser dazu gelassen, dann Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titrirt. Es wurden 0·2 cbcm Zehntellösung gebraucht. Es sind also ebenfalls 14·8 cbcm Arseniklösung verbraucht worden.

Lässt man das Chlorwasser erst in kohlensaures Natron laufen und setzt dann Jodkalium zu, so gebraucht man viel weniger unterschwefligsaures Natron. Es muss also reines neutrales Jodkalium und reines unterschwefligsaures Natron angewendet werden.

Digitized by Google

Zum Ansaugen des Chlorwassers bedient man sich einer Pipette, welche mit einem kalk- und glaubersalzhaltigen Röhrchen versehen ist, auf dessen Verbindung mit der Pipette die elastische Klemme sitzt (Fig. 104, a. v. S.).

Brom, freies.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
78. Brom	Br	80	0·008 g

Das Brom bildet mit dem unterschwefligsauren Natron Schwefelsäure wie das Chlor. Es kann also nicht ohne Vermittlung von Jodkalium gemessen werden. Die Erscheinung ist wie bei Jod allein.

Jod und Brom, gebunden.

1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron = 0·004 g Brom.

Diese von Reimann[1]) im Laboratorium von Bunsen ausgeführte Analyse schliesst sich an die Jodbestimmung von Dupré, die wir oben beschrieben haben.

Versetzt man eine Lösung eines Gemenges von Jodkalium und Bromkalium unter beständigem Schütteln nach und nach mit Chlorwasser von einem bestimmten Chlorgehalt, nachdem man so viel reines Chloroform zugesetzt hat, dass eine haselnussgrosse Menge zum Schütteln ungelöst bleibt, so nimmt das Chloroform eine blaue, bei grosser Verdünnung rosenrothe Färbung an, welche bei fortgesetztem Zusatz von Chlorwasser

[1]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 115, S. 140.

Digitized by Google

und stetem Umschütteln in dem Augenblick völlig wieder verschwindet, wo auf 1 At. des in der Lösung befindlichen Jodmetalls 6 At. Chlor zugesetzt sind. Ist ausser Jodmetall noch Brommetall vorhanden, so tritt bei weiterem Zusatz von Chlorwasser eine neue Reaction ein, indem das Chloroform nun gelb, dann orange, darauf wieder gelb und endlich, wo auf 1 At. Brom 2 At. Chlor verbraucht sind, gelblichweiss wird; dieselbe Färbung tritt auch in der wässerigen Flüssigkeit auf, wird aber für das Auge schon lange vorher nicht mehr wahrnehmbar, ehe die Bildung des Chlorbroms erreicht ist. Um den Punkt, wo die gelblichweisse Färbung eintritt, am besten beurtheilen zu können, setzt man die Flasche auf weisses Papier. Obgleich der Farbenübergang bis zur angegebenen Reaction ein allmäliger ist, so erlangt doch ein geübtes Auge leicht die Fähigkeit, die richtige Färbung zu erkennen. Fügt man, wenn die dem Einfach-Chlorbrom entsprechende Färbung erreicht ist, noch weiter Chlorwasser hinzu, so verschwindet die Farbe des Chloroforms vollständig, sobald sich Fünffach-Chlorbrom, $BrCl_5$, gebildet hat. Die Entfärbung geschieht indess so langsam, dass sich dieser Punkt der Wahrnehmung entzieht.

Die beiden aufeinander folgenden Reactionen entsprechen daher den Zersetzungen:

$$KJ + Cl_6 = KCl + JCl_5$$
$$KBr + Cl_2 = KBr + BrCl.$$

Da man 2 At. Chlor auf 1 At. Brom gebraucht, so muss das Atom des Broms in der Tabelle halbirt werden, und 1 cbcm $^1/_{10}$-Jod oder unterschwefligsaures Natron ist = 0·004 g Brom.

Obgleich die Methode auf keinen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch machen kann, so ist sie doch anzuwenden, wo es sich um Bestimmung kleiner Mengen von Jod und Brom handelt, wie etwa zur technischen Prüfung von Kelp, Soolenmutterlaugen und ähnlichen. In Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, kann die Bestimmung nur dann ausgeführt werden, wenn sie zuvor mit Aetznatron eingedampft und der erhaltene Rückstand in einer Silberschale geglüht ist.

Unterchlorigsaure Salze, Bleichsalze.

Die Bestimmung des wirksamen Chlors in den Bleichsalzen durch Jod und unterschwefligsaures Natron bietet eigenthümliche Schwierigkeiten und Unregelmässigkeiten dar. Es kann natürlich nur von dieser Methode insofern die Rede sein, als es möglich ist, das wirksame Chlor durch Jodkalium in ein Aequivalent Chlor umzusetzen.

Digitized by Google

Rudolph Wagner[1]) hat diese Methode vorgeschlagen und lebhaft empfohlen. Er bringt 10 g Chlorkalk durch Schütteln mit Glassplittern zum Volum von 1 Liter, und nimmt zu einem Versuche 100 cbcm, welche 1 g Chlorkalk enthalten. Seine Jodkaliumlösung enthält $^1/_{10}$ an Jodkalium und das unterschwefligsaure Natron ist die gewöhnliche Zehntel-Lösung mit 24·8 g Salz im Liter. Er mischt 100 cbcm der Chlorkalklösung mit 25 cbcm Jodkaliumlösung, worin also 2·5 g Jodkalium enthalten sind, was mehr ist als die doppelte nöthige Menge, setzt unter Umschwenken verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, und lässt nun die Lösung des unterschwefligsauren Natrons einfliessen, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist. Die Umgehung der Stärkelösung ist ein Verzichten auf eine grössere Empfindlichkeit, da die Stärke bei freiem Jod in keiner Weise schädlich wirken kann.

Wenn Chlorgas von kohlensaurem Natron aufgenommen sich nach der Methode nicht bestimmen lässt, so ist Grund genug vorhanden, auch dies für den Chlorkalk anzunehmen Das nothwendige genaue Einhalten bestimmter Verhältnisse und Bedingungen ist immer ein Zeichen einer mangelhaften Methode, und mit diesen zwingenden Nebenrücksichten kann man auch mit entschieden fehlerhaften Verfahrungsarten eine Reihe gleichbleibender Zahlen erhalten. Wenn man gleiche Mengen derselben Chlorkalklösung mit verschiedenen Verdünnungen und Säurezusatz mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron ansäuert, so erhält man die sonderbarsten Sprünge und Abweichungen der Zahlen.

Ich fand früher schon, dass wenn man Chlorwasser in kohlensaures Natron fliessen lässt, dann Jodkalium zusetzt und nun das freie Jod mit arsenigsaurem Natron messen will, dieselben Anomalien eintreten. Es ist dies aber auch bei der Arsenikprobe ein ganz ungewöhnlicher Weg, der gar nicht vorkommen kann, während er hier unvermeidlich ist. Es scheint demnach das Jodkalium die eigentliche Ursache der Unregelmässigkeiten zu sein, indem sich möglicher Weise Jodsäure bildet, die nicht denselben Verlauf wie freies Jod zeigt. Reines Chlor setzt Jod frei, Atom für Atom, aber unterchlorige Säure nicht, sonst müsste durch Zusatz von Salzsäure zu dem Gemenge von Chlorkalk und Jodkalium die Farbe nicht von ferner ausgeschiedenem Jod dunkler werden. Setzt man zu Chlorkalklösung Jodkalium in kleinen Mengen zu, so verschwindet die entstandene gelbe Farbe bald wieder, und man kann ansehnliche Mengen Jodkalium zusetzen, ehe die gelbe Farbe stehen bleibt. Erhitzt man nun in einem verschlossenen Glase, so bleicht die Flüssigkeit bald wieder aus, und zuletzt entsteht durch Jodkalium gar keine gelbe Färbung mehr. Es ist dies ein Beweis, dass im Jodkalium nicht nur das Kalium, wie es eigentlich sein soll, sondern auch das Jod oxydirt wird, und in der Unregelmässigkeit dieses Vorganges, welche von der Koncentration und Menge abhängt, liegt die Ursache der wechselnden Zahlen.

[1]) Dingl. polyt. Journ. 154, 146.

Digitized by Google

Ich habe mich übrigens überzeugt, dass Chlorkalk keine Spur von Chlorsäure enthält. Wenn man eine Chlorkalklösung nach Penot's Verfahren mit zehntel-arsenigsaurem Kali ausmisst, so kann in der alkalischen Flüssigkeit keine Zersetzung der Chlorsäure stattfinden. Uebersättigt man nun diese Flüssigkeit mit Salzsäure unter Zusatz von Jodkalium und Stärkelösung, so findet selbst nach Erwärmung nicht eine Spur einer blauen Färbung statt. Dasselbe trat ein, wenn man durch Betupfen von Jodkaliumstärkepapier die Endreaction mit unterschwefligsaurem Natron hervorbrachte. Es musste theoretisch von zehntel-unterschwefligsaurem Natron nur ein Viertel so viel Cubikcentimeter Flüssigkeit als von arsenigsaurem Kali verbraucht werden. Es nimmt nämlich $\frac{As O_3}{2}$ nur 1 At. Sauerstoff auf, dagegen $S_2 O_2$ nehmen 4 At. Sauerstoff auf, da in diesem Falle Schwefelsäure entsteht. 100 cbcm derselben Chlorkalklösung erforderten 49·6 cbcm Arsenlösung und nur 13·2 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron; das stimmt zwar nicht ganz mit der Voraussetzung, ist aber das Resultat des Versuches. Man wird also sehr nachtheilig operiren, wenn man das unterschwefligsaure Natron in dem Penot'schen Verfahren an die Stelle der Arsenlösung setzen wollte[1]).

Cyan in Verbindungen.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung ist gleich
79. $^1/_2$ At. Cyan .	$\frac{C_2N}{2}$	13	0·13 g	0·0013 g
80. $^1/_2$ At. Cyankalium	$\frac{C_2N + K}{2}$	32·555	0·3255	0·0032555

[1]) Eine Methode, das Chlor durch unterschwefligsaures Natron zu bestimmen, wurde von Fordos und Gélis vorgeschlagen. Sie beruht darauf, dass unterschwefligsaures Natron von freiem Chlor und unterchloriger Säure in schwefelsaures Natron umgesetzt wird. Sie versetzen die Lösung des unterschwefligsauren Natrons mit wenig Säure und färben diese Flüssigkeit schwach mit Indiglösung; dann setzen sie die Lösung des unterchlorigsauren Natrons unter Umrühren hinzu, bis die blaue Farbe des Indigo stehen bleibt. Diese Methode ist in mehrfacher Beziehung fehlerhaft. Zunächst kann man unterschwefligsaure Salze nicht ansäuern, ohne dass sie mit Absatz von Schwefel zersetzt werden; sodann müsste die chlorhaltige Flüssigkeit in die Bürette kommen, was unangenehm ist und bei Chlorkalk jedesmal einen Absatz von kohlensaurem Kalk an der Röhre nach sich ziehen würde.

Digitized by Google

Die hier zu beschreibende Bestimmung des Cyans in Verbindungen ist von Fordos und Gélis angegeben worden. Sie beruht darauf, dass Jodlösung von Cyankalium entfärbt wird, indem Jodkalium und Jodcyan nach folgendem Schema gebildet werden:

$$CyK + 2J = JK + JCy.$$

Es werden demnach 2 At. Jod auf 1 At. Cyan verbraucht, und wendet man Zehntel-Jodlösung (12·7 Grm. Jod im Liter) an, so stellt jedes Cubikcentimeter Zehntel-Jodlösung die Hälfte von $^1/_{10000}$ At. Cyan oder einer Cyanverbindung dar. Hat man eine unbekannte Jodlösung, so stellt man ihren Werth fest, indem man sie gegen zehntel-arsenigsaures Kali abmisst, und nun die gebrauchten Cubikcentimeter Jodlösung nach dem so gefundenen Titer auf Zehntel-Normallösung reducirt.

Die Erscheinung, welche das Ende der Operation anzeigt, besteht darin, dass die gelbe Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, sondern dass sich ein leichter Stich ins Gelbe in der farblosen Flüssigkeit zeigt. Die Verfasser verbieten ausdrücklich die Anwendung von Stärkekleister und die Hervorrufung der blauen Farbe der Jodstärke, indem dies nur ungenaue Angaben liefern würde. Obgleich hiervon eigentlich kein Grund einzusehen war, so haben mir Versuche doch gezeigt, dass dem wirklich so ist.

Da in dem käuflichen Cyankalium noch andere Stoffe vorhanden sein können, welche auf die Jodlösung entfärbend wirken, so müssen diese Nebenwirkungen erst beseitigt werden, ehe man zur Messung des Cyans mit Jodlösung gehen kann. Es können im Cyankalium Aetzkali, einfachkohlensaures Kali und Schwefelkalium vorhanden sein. Die Verfasser beseitigen die Wirkung dieser Stoffe, indem sie der Lösung kohlensaures Wasser (oder, wie sie sagen, Selterswasser) zusetzen, wodurch diese Substanzen in Bicarbonate verwandelt werden.

Sie lassen 5 g Cyankalium zu 500 cbcm lösen, nehmen davon 50 cbcm, welche $^1/_2$ g rohes Cyankalium enthalten, verdünnen es in einer geräumigen Flasche mit $1^1/_2$ Liter Wasser, setzen $^1/_{10}$ Liter kohlensaures Wasser zu. Dass sie hierbei eine besondere Jodlösung vorschreiben, versteht sich von selbst. Wir machen jedoch davon keinen Gebrauch, da uns unser System erlaubt, jede beliebige Jodlösung auf das Atomverhältniss zu reduciren.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden zur Prüfung der Methode 5 g zu 500 cbcm gelöst, und davon jedesmal 5 cbcm mit einer Pipette herausgezogen.

1. 5 cbcm der Lösung ohne Stärkezusatz und ohne Kohlensäure erforderten 1) 18·2 cbcm, 2) 18·2 cbcm Jodlösung.
   (Titer: 10 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 23·8 cbcm Jodlösung.)
2. 5 cbcm mit Stärke ohne Kohlensäure 17·6 cbcm Jodlösung.
3. 5 cbcm ohne Stärke, mit Kohlensäure geschüttelt, 18 cbcm Jodlösung.

Digitized by Google

4. 5 cbcm mit Stärke und mit Kohlensäure 9·3 cbcm Jodlösung.
5. 5 cbcm mit Essigsäure übersättigt und mit Stärke versetzt. Der erste Tropfen Jodlösung machte blau.
6. 5 cbcm mit Essigsäure ohne Stärke bis zur gelblichen Farbe 1·8 cbcm Jodlösung.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die blaue Farbe der Jodstärke nicht gleichen Schritt hält mit der gelben Färbung durch reines Jod. Aus 1. und 3. geht hervor, dass die Sättigung mit Kohlensäure im Erscheinen der gelben Farbe nur einen Unterschied von 0·2 cbcm Jodlösung machte; während 1. und 4. verglichen einen Unterschied von 8·9 cbcm zeigen, und endlich zeigen die mit freier Säure übersättigten Lösungen die blaue Farbe sogleich, die gelbe nach geringem Zusatze von Jodlösung.

Wenn nun auch die blaue Farbe als die mehr sichtbare Erscheinung immer etwas früher eintreten muss, so ist der Unterschied von 1. und 4. doch zu gross, um dies der grösseren Sichtbarkeit allein zuzuschreiben; und man muss zu der Annahme gelangen, dass das Jodcyan unter dem Einflusse von Säuren leichter die Stärkelösung färbt, als freies Jod für sich selbst sichtbar wird.

Vergleichen wir nun die absoluten Resultate mit jenen der Silbermethode.

5 cbcm Cyankaliumlösung gebrauchten nach Nr. 4 obiger Versuche 18 cbcm Jodlösung, welche auf $^1/_{10}$-Arseniklösung reducirt = 7·563 cbcm $^1/_{10}$-Arseniklösung sind. Da nun jedes Cubikcentimeter Zehntellösung = 0·0032555 g Cyankalium ist, so entsprechen den 7·563 cbcm 0·02462 g reines Cyankalium, welche in 0·050 g rohen Cyankaliums enthalten sind, oder 49·2 Proc.

20 cbcm der Cyankaliumlösung, welche 0·200 g rohes Cyankalium enthielten, forderten nach Liebig's Methode 7·5 cbcm $^1/_{10}$-Silberlösung Diese entsprechen nach den dem Kapitel vorgesetzten Zahlen 0·09915 g reinem Cyankalium, welche in 0·2 g enthalten sind. Dies gibt 49·57 Proc. Es sind demnach die Resultate der beiden Methoden übereinstimmend, und es kann auch die Bestimmung des Cyans mit Jodlösung als eine zu richtigen Resultaten führende angesehen werden.

Digitized by Google

Schweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung.
81. Schwefl. Säure	SO_2	32	0·0032

Die freie schweflige Säure zersetzt sich mit Jodlösung in sehr verdünnten Auflösungen nach der Formel

$$SO_2 + HO + J = SO_3 + JH.$$

Diese Zersetzung findet vollständig statt, wenn die schweflige Säure so verdünnt ist, dass sie nach Bunsen nur vierhundertstel Procent der Flüssigkeit ausmacht. Umgekehrt zerfällt auch wieder Schwefelsäure und Jodwasserstoff in schweflige Säure und Jod, bei stärkerer Koncentration und bei vorwaltender Säure. Die Massenwirkung der Säure, welche sich bildet, wird durch die grosse Verdünnung aufgehoben. Bei nicht genügender Verdünnung bleibt die Wechselwirkung auf einer gewissen Stufe stehen, ohne ans Ende geführt zu werden.

Die Verdünnung der schwefligen Säure muss mit ausgekochtem und verschlossen erkaltetem Wasser geschehen, weil durch den absorbirten Sauerstoff ein Theil der schwefligen Säure oxydirt wird. Ob man der Bedingung der Verdünnung Genüge gethan, erkennt man aus der Analyse selbst. 100 cbcm der verdünnten schwefligen Säure sollen höchstens 0·04 g SO_2 enthalten; nun stellt aber 1 cbcm Zehntel-Jodlösung 0·0032 schweflige Säure dar, folglich sind $\frac{0{\cdot}04}{0{\cdot}0032} = 12{\cdot}5$ cbcm.

Es sollen also auf 100 cbcm der Lösung von schwefliger Säure nicht mehr als 12·5 cbcm Zehntel-Jodlösung verbraucht werden müssen.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Stärkelösung versetzt, und dann mit Zehntel- oder Hundertstel-Jodlösung blau titrirt. Der Farbenwechsel ist sehr scharf, und die Hundertstel-Jodlösung gibt noch sehr scharfe Reactionen. Hat man die vorgeschriebene Verdünnung erreicht, so wird nach dem Eintreten der blauen Farbe diese durch einen Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron nicht mehr weggenommen. Die schweflige Säure gibt dann gebunden oder frei dieselben Zahlen.

Bekanntlich hat Bunsen[1]) seine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendung auf diese Reaction gegründet. Es wird jedoch

[1]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 265.

Digitized by Google

das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron eben so sicher und viel leichter bestimmt.

Offenbar gehört die Wechselwirkung zwischen freiem Jod und schwefliger Säure zu den anomalen. Es ist aber gar kein Grund vorhanden, die schweflige Säure im freien Zustande zu messen, vielmehr ist von theoretischer Seite einzusehen, dass bei Gegenwart von einem Alkali, welches auf Jodstärke nicht wirkt, die Messung viel richtiger vor sich gehen müsse. Es entstehen zwei Säuren, Schwefelsäure und Jodwasserstoff. Ist ein doppelt kohlensaures Alkali vorhanden, so wird sowohl die Schwefelsäure zu einem Sulfat, als auch die Jodwasserstoffsäure zu einem Jodmetall gebunden und alle Wechselwirkung hört nothwendig auf. Wie mir Versuche gezeigt haben, gibt dies Verfahren absolut konstante Resultate, und da man der Verdünnung überhoben ist, so fällt auch die Störung von lufthaltigem Wasser weg. Es wurde eine Lösung gemacht, welche 10 g schwefligsaures Natron auf 1 Liter enthielt.

Von dieser Lösung erforderten

10 cbcm ohne Verdünnung 23·2 cbcm einer sehr verdünnten Jodlösung (Factor: $\times$ 0·25 = $^1/_{10}$ N).
10 „ stark verdünnt 19·1 cbcm Jodlösung.
10 „ mit Salzsäure versetzt 23·4 cbcm Jodlösung.
10 „ mit kohlensaurem Ammoniak 21·5 cbcm Jodlösung.
10 „ mit doppelt kohlensaurem Kali 21·5 cbcm Jodlösung.
20 „ desgleichen 43.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die konstanten Resultate mit dem kohlensauren Ammoniak auch die richtigen sind, weil alle störenden Wirkungen beseitigt sind. Das kohlensaure Ammoniak, so wie die Bicarbonate der Alkalien wirken in grosser Verdünnung nicht im geringsten auf die Jodstärke. Man hat also die schwefligsauren Salze in verdünntem kohlensaurem Ammoniak zu lösen, schwefligsaures Gas in kohlensaurem Ammoniak aufzufangen, Stärke zuzusetzen und mit titrirter Jodlösung auszumessen.

Schwefelwasserstoff (Sulfhydrometrie).

1) Durch Zehntel-Jodlösung.

1 cbcm Zehntel-Jodlösung = 0·0017 g Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch eine titrirte Jodlösung mittelst der Stärkereaction ist zuerst von Dupasquier angewendet worden. Nachher hat sich Bunsen derselben Methode bedient,

Digitized by Google

indem er nur den Titer der Jodlösung durch Analyse statt durch Abwägung bestimmte.

Schwefelwasserstoff wird durch Jod in ausgeschiedenen Schwefel und Jodwasserstoff verwandelt:

$$SH + J = JH + S.$$

Diese Zersetzung geht, wie wir glauben, glatt auf. Insbesondere ist zu bemerken, dass sich keine Schwefelsäure bildet. Rose[1]) sagt darüber bei Gelegenheit, als er die Bildung von Schwefelsäure bei Zersetzung der jodsauren Salze durch Schwefelwasserstoff entdeckte: „Eine Mengung von freiem Jod mit Wasser wird bekanntlich durch Schwefelwasserstoffgas in Jodwasserstoffsäure unter Schwefelabsatz verwandelt, ohne dass sich dabei Schwefelsäure erzeugt. Wird indessen jene Mischung erhitzt, während Schwefelwasserstoffgas durch sie geleitet wird, so bildet sich eine geringe Menge Schwefelsäure."

Der letzte Fall kann natürlich hier nicht vorkommen.

Aus diesem Grunde müsste voraussichtlich eine grosse Verdünnung des Schwefelwasserstoffs durch Wasser nicht angezeigt sein, wie bei der schwefligen Säure, wo sich Schwefelsäure bilden und der Conflict von Jodwasserstoff mit Schwefelsäure eintreten muss. Bunsen sagt in seinem mehrfach angeführten Aufsatz[2]), wo er erwähnt, dass die schweflige Säure nur in starker Verdünnung richtig könne gemessen werden, „man kann noch hinzufügen auch Schwefelwasserstoff." Dieser Ausdruck scheint eher eine Ansicht als eine Erfahrung auszudrücken, so wie denn auch in demselben Abschnitte 7 keine Bestimmungen von Schwefelwasserstoff vorkommen. Da der gebildete Jodwasserstoff mit dem ausgeschiedenen Schwefel in keine Wechselwirkung treten kann, so ist die Nothwendigkeit einer Verdünnung vorab nicht einzusehen. Die directe Bestimmung von Schwefelwasserstoff durch Jodlösung zeigt aber sehr unangenehme Eigenthümlichkeiten, welche ihr in dieser Form allen Werth nehmen. Die Flüssigkeit nimmt eine rothe Färbung an, die nur sehr langsam verschwindet; die eintretende undeutlich blaue Färbung verschwindet wieder nach einiger Zeit, und das Nachbleichen dauert so lange, dass man schliesslich über das richtige Maass ganz im Zweifel bleibt. Ich halte die Methode für ganz unbrauchbar, wegen der Unsicherheit, worin der Arbeitende durch das lange Nachbleichen bleibt, und der ungleichen Zahlen, die bei verschiedenen Verhältnissen sich ergeben. So erforderten 10 cbcm eines Schwefelwasserstoffwassers bei Anwendung von Chlorzinkstärke 13·8 cbcm einer Jodlösung, mit Salicylsäurestärke 17·6 cbcm, mit essigsaurem Natron 21·2 cbcm, mit doppelt kohlensaurem Natron 30·4 cbcm und mit kohlensaurem Ammoniak 34·4 cbcm. Mit solchen Thatsachen lässt sich nicht rechnen.

---

[1]) Poggendorff, Annal. Bd. 47, S. 163.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 278.

Digitized by Google

2) Durch Kupfer und unterschwefligsaures Natron.

1 cbcm Zehntel unterschwefligsaures Natron = 0·0034 *g* Schwefelwasserstoff.

Man lässt das Schwefelwasserstoffwasser aus einer Pipette in eine verdünnte, jedenfalls überschüssige, Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd fliessen. Es entsteht schwarzes Schwefelkupfer und jeder Verlust an SH ist vermieden. Diese Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, wobei sich das Schwefelkupfer in dichten Flocken abscheidet. Man filtrirt und wäscht heiss aus. Man hat nun die Wahl, das Schwefelkupfer nach Gewicht zu bestimmen, indem man es, nach Verbrennen des Filters, mit etwas Schwefelpulver im Wasserstoffstrom stark erhitzt, oder titrimetrisch. Für den letzten Fall spritzt man das Schwefelkupfer vom Filtrum in eine Porzellanschale, erhitzt mit etwas Salpetersäure und Schwefelsäure zur Trockne, löst den gebildeten Kupfervitriol im Wasser, setzt Jodkalium und Stärke zu, und bestimmt das freie Jod mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron. Man gebraucht halb so viel Cubikcentimeter, als man Zehntel-Jodlösung gebrauchte, wenn man diese direct auf das Schwefelwasserstoffwasser einwirken liess. Auf 20 cbcm desselben Schwefelwasserstoffwassers wurden direct 17·6 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung, und auf das durch Kupfer ausgeschiedene Jod genau 8·8 cbcm verbraucht. Um das Verdampfen der concentrirten Schwefelsäure zu vermeiden, löst man das Schwefelkupfer in wenig Salpetersäure, setzt schwefelsaures Ammoniak zu, und verdampft zur Trockne. Es entsteht hierbei salpetersaures Ammoniak, welches leicht verflüchtigt wird, und auch bleibend nicht schadet.

Antimonoxyd.

(Sb_2O_3.)

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Zehntel-Jodlösung = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Zehntel-Jodlösung ist gleich
82. $^1/_2$ At. Antimon	$\frac{Sb}{2}$	61	0·61 *g*	0·0061 *g*
83. $^1/_2$ At. Antimonoxyd	$\frac{Sb_2O_3}{2}$	73	0·73	0·0073
84. $^1/_2$ At. 3fach Schwefelantimon	$\frac{Sb_2S_3}{2}$	85	0·85	0·0085

Digitized by Google

Das Antimonoxyd verhält sich in alkalischer Lösung ganz wie die arsenige Säure. Die Jodstärke wird davon mit grosser Energie entfärbt. Es kann mit Hülfe weinsteinsaurer Salze in alkalische Lösung übergeführt werden.

Nehmen wir das Atomgewicht des Antimons nach den Bestimmungen von Dexter und Dumas zu 122, so hat der krystallisirte Brechweinstein als das reinste leicht darzustellende Antimonoxydsalz die Zusammensetzung:

KO	47·11
SbO_3	146
C_8	48
H_4	4
O_{10}	80
HO	9
	334·11

und der Antimonoxydgehalt wäre $\frac{146 \cdot 100}{334{\cdot}11} = 43{\cdot}69$ Procent.

Da das Antimonoxyd, SbO_3, auch antimonige Säure genannt, wie die arsenige Säure 2 At. Sauerstoff aufnimmt, um in Antimonsäure, SbO_5, überzugehen, so kommt auch davon nur $^1/_2$ Atom in den Zahlen der Rubrik vor.

0·2 g krystallisirter Brechweinstein erforderten 11·98 cbcm Zehntel-Jodlösung. Dies gibt 0·087454 g Antimonoxyd = 43·7 Procent.

Es ist unter allen Umständen erforderlich, dass sich das Antimonoxyd in einer durch doppelt kohlensaures Alkali etwas übersättigten Lösung befinde. Brechweinstein löst sich ohne Fällung im kohlensauren Natron, weil er schon Weinsteinsäure enthält. Alle anderen Antimonoxydsalze können durch einen Zusatz von Natronweinstein in Lösung gebracht werden. Bei dem Zusatz der Jodlösung trübt sich die Flüssigkeit mitunter von ausgeschiedener Antimonsäure. In allen Fällen, wo doppelt kohlensaures Alkali vorwaltet, darf keine mit Salicylsäure conservirte Stärkelösung angewendet werden, sondern frisch bereitete oder mit Kochsalz conservirte.

Wie die übrigen Antimonverbindungen, wie Schwefelantimon und Antimonsäure in äquivalente Mengen Oxyd umgewandelt werden können, ist eine von der Bestimmung des Oxyds ganz unabhängige Frage.

0·400 g Kermes minerale wurden mit Weinsäure erhitzt, filtrirt, das Filtrat mit doppelt kohlensaurem Kali übersättigt und mit Kochsalzstärke gemessen = 12·7 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung = 0·09344 g = 23·38 Proc. Antimonoxyd.

Antimonoxyd lässt sich nicht durch Chromsäure bestimmen, weil sich in derselben Flüssigkeit ein Oxyd (Cr_2O_3) und eine Säure (SbO_5) bilden sollen. (Vergl. S. 241.)

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Antimons empfiehlt Schneider[1]) dasselbe mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung zu fällen, das ausgewaschene Schwefelantimon mit Salzsäure zu zersetzen und den entwickelten Schwefelwasserstoff titrimetrisch zu bestimmen, indem man ihn in gemessener Menge von zehntel-arsenigsaurem Natron auffängt, und den Rest dieses Reagenses mit Jodlösung bestimmt. Es ist dies eine Schwefelbestimmung und Restmethode, während man bei demselben Verfahren das Antimon direct bestimmen kann. Das ausgewaschene Dreifach-Schwefelantimon zersetzt man in einem offenen Schälchen mit Salzsäure, bis jede Spur von Farbe verschwunden ist, setzt dann tropfenweise Wasser zu ohne eine Fällung von Algarothpulver zu veranlassen, löst in der Flüssigkeit einige Krystalle Seignettesalz; übersättigt mit kohlensaurem Natron und bestimmt das Antimon direct mit $^1/_{10}$-Jodlösung und Stärke. Ein Versuch das Antimonoxyd als chlorometrisches Mittel statt der arsenigen Säure anzuwenden, ergab das Resultat, dass eine Zehntel-Flüssigkeit aus 16·705 g Brechweinstein und gleich viel Tartarus natronatus und Kalibicarbonat zu 500 cbcm nach 2 Monaten schon mehr als die Hälfte ihrer Wirksamkeit unter Trübwerden und Ausscheiden von Antimonsäure verloren hatte, somit ganz unbrauchbar war.

Zinn.

1 cbcm Zehntel-Jodlösung = 0·0059 g Zinn.

Das Zinn hat ein Oxyd, SnO, und eine Säure, SnO_2. In der Ueberführung von Zinnoxydul in Zinnsäure hat man geglaubt genügende Anhaltepunkte zu finden, um das Zinn zu bestimmen. Man hat die Oxydation mit Chromsäure (Streng), mit Jodlösung und Chamäleon versucht, bei allen drei Oxydationsmitteln aber die seltsamsten Unregelmässigkeiten beobachtet. Bei zunehmender Verdünnung wurden immer kleinere Mengen des Oxydationsmittels verbraucht. Die Ursache dieser Unregelmässigkeit hat man wesentlich in dem im Wasser enthaltenen freien Sauerstoff zu finden geglaubt, allein mit Unrecht, denn diese Unregelmässigkeiten treten auch ein, wenn man fortwährend mit Zinnchlorürlösung selbst verdünnt, welche doch keinen freien Sauerstoff enthalten kann. Den eigentlichen Grund habe ich in der ersten Auflage (1855) bestimmt ausgesprochen. Dort heisst es I, S. 287: „Dass das arsenigsaure Natron die Jodstärke entfärbt, muss offenbar der durch die vor-

[1]) Pogg. 110, 634.

Digitized by Google

handene Basis erhöhten Affinität der arsenigen Säure zum Sauerstoff, um Arseniksäure zu bilden, zugeschrieben werden, gerade wie auch das Zink das Wasser nicht zersetzt, wenn nicht eine Säure vorhanden ist." Später hat Lenssen[1]) diesen Satz auch auf die Bildung von Oxyden in Säuren angewendet. Wenn durch die Oxydation eine Säure entsteht, z. B. Arseniksäure aus arseniger, so muss die Lösung neutral oder alkalisch sein, weil Anwesenheit von Alkali die Bildung von Säuren befördert; entsteht durch den Vorgang ein Oxyd, wie aus Uebermangansäure das Manganoxydul, so muss die Flüssigkeit sauer sein. Will man z. B. Zinnoxydul in saurer Lösung mit Jod bestimmen, so entsteht Zinnsäure und Jodwasserstoffsäure oder Zinnjodid, was selbst eine Säure ist. Es wird aber die Gegenwart alkalischer Körper die Bildung von Zinnsäure befördern, während die Gegenwart saurer Körper sie vermindert, und es geht deshalb in saurer Lösung die Bildung der Zinnsäure nicht bis zu Ende. Bei den meisten dieser Zersetzungen spielen verschiedene Affinitäten zugleich, und die Reaction hört auf, wenn die entgegenstehenden Affinitäten sich gerade das Gleichgewicht halten. Bei den guten und brauchbaren Methoden ist eine Reihe der Affinitäten so vorwaltend, dass die Zersetzung jedesmal bis zu Ende geht. Als Beispiele gelten: Uebermangansäure gegen Eisenoxydul, wo Manganoxydul und Eisenoxyd entstehen, zwei basische Körper, welche freie Säure verlangen; oder Chromsäure gegen Eisenoxydul mit demselben Grunde; ferner arsenigsaures Natron und Chlor oder Jod, wobei Arseniksäure und eine Wasserstoffsäure entsteht, zwei Körper, die die Gegenwart von Alkali verlangen, um sich bis zu Ende zu bilden. Diese Vorbetrachtung war nothwendig, um das Weglassen des in der ersten Auflage vorhandenen grossen Kapitels „Chromsaures Kali gegen Zinnchlorür" zu erklären.

Die Zinnbestimmung durch Jod legt aber alle ihre Fehler ab, wenn sie in einer alkalischen Lösung geschieht. Das Zinnchlorür ist in einfach- und doppelt-kohlensaurem Natron löslich, wenn eine genügende Menge eines weinsteinsauren Salzes vorhanden ist. Als solches wendet man am besten den Natronweinstein (*Tartarus natronatus*) an.

Man kann sich einer Auflösung bedienen, worin etwa 1 Theil Natronweinstein mit 3 Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons gelöst sind. Auch kann man eine kleine Menge Natronweinstein in der Zinnlösung auflösen, und dann mit kohlensaurem Natron übersättigen. Sollte sich eine Trübung zeigen, so fügt man grössere Mengen der gemischten Flüssigkeit hinzu, und sobald sich alles gelöst hat, ist die Flüssigkeit zur Bestimmung fertig. Man fügt Stärkelösung, ohne Salicylsäure, hinzu und Zehntel-Jodlösung, bis die blaue Farbe eintritt. Die Zahlen sind ganz übereinstimmend, man mag mit Wasser verdünnen oder nicht.

Um sich gegen jede Unrichtigkeit der Atomgewichte zu sichern, kann man in gleicher Weise den Titer mit reinem Zinn nehmen. Ein

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 78, 193.

Digitized by Google

solches hat man entweder in dem reinen Bancazinn, oder man stellt es aus Zinnchlorür (Zinnsalz) durch Auflösen in Salzsäure, Filtriren und Ausfällen mit reinem Zink her. Das Zinn löst sich in starker Salzsäure mit Wasserstoffentwicklung. Allein diese Operation nimmt viele Zeit in Anspruch. Um das käufliche Bancazinn in eine passendere Form zu bringen, schmilzt man es in einem Tiegel und giesst es hoch herab in bewegtes kaltes Wasser. Es vertheilt sich dann in eine Menge kleiner unregelmässiger dünner Plättchen, die getrocknet ganz glänzend bleiben. Die Auflösung wird sehr beschleunigt, wenn man metallisches Platin mit dem Zinn in Berührung bringt, oder am besten, man legt das abgewogene Zinn (0·2 bis 0·4 g) in einen Platintiegel oder Schale, setzt starke reine Salzsäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und stellt den Tiegel in ein Sand- oder Wasserbad. Es löst sich alsdann das Zinn ohne alle Mühe vollständig sogar in der Kälte auf. Die Lösung wird in oben beschriebener Weise alkalisch gemacht und mit Zehntel-Jodlösung titrirt. Den Titer bemerkt man auf der Etiquette. Die Methode gibt genaue Resultate.

Die Wechselwirkung zwischen Zinnchlorür und Eisenoxydsalzen schien eine Zeit lang sich zur Bestimmung des Zinns zu eignen, bis eine genauere Prüfung zeigte, dass dabei dieselben Unregelmässigkeiten, wie zwischen Chromsäure und Zinn stattfänden. Wenn nämlich Zinnchlorür das Eisenchlorid vollkommen zersetzte, so hätte man in der nachherigen Bestimmung des Eisenoxyduls durch Chamäleon oder chromsaures Kali ein Maass des Zinnchlorürs.

In koncentrirten Lösungen von Zinnchlorür, denen man ein Körnchen Schwefelcyankalium zusetzt, verschwindet die rothe Farbe der Reaction vom Eisenchlorid sehr bald und die Flüssigkeit wird farblos, ein Beweis, dass das Eisenchlorid vollkommen zersetzt ist. Gegen Ende der Operation bleibt die rothe Farbe stehen. Es fragt sich nun, ob noch Zinnchlorür vorhanden ist. Man findet dies, wenn man die Flüssigkeit verdünnt, Stärke zusetzt und dann Jodlösung hinzugibt. Ist noch Zinnchlorür vorhanden, so tritt die blaue Farbe nicht sogleich ein, dagegen wohl, wenn kein Zinnchlorür mehr dagewesen ist.

Der Versuch zeigte, dass in koncentrirten stark sauren Lösungen die Zersetzung so vollständig war, dass nur 1 oder 2 Tropfen Jodlösung die blaue Farbe hervorbrachten. In vorläufig sehr verdünnter Zinnlösung blieb aber neben der rothen Farbe des Schwefelcyaneisens so viel Zinnchlorür übrig, dass nun über 10 cbcm Jodlösung angewandt werden mussten. Bringt man in grosser Verdünnung Zinnchlorür und Eisenchlorid zusammen, so kann man mit dieser Flüssigkeit beide Reactionen, das Verschwinden der Jodstärkefarbe und die Röthung durch Schwefelcyankalium zeigen. Sie können also unter Umständen neben einander ohne Zersetzung bestehen, und die Methode ist nicht zu gebrauchen.

Um die Richtigkeit der Methode zu prüfen, wurden 0·2 g reines aus Zinnchlorür durch Zink gefälltes Zinn in einem Platintiegel gelöst,

Digitized by Google

mit weinsaurem Kali-Natron und kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und dann mit Zehntel-Jodlösung ausgemessen. Es wurden 33·8 cbcm verbraucht. Diese mit 0·0059 multiplicirt geben 0·19942 g Zinn statt 0·2 g, also sehr nahezu dieselbe Zahl, und es stellt sich als sehr günstig heraus, dass die Zahlen im System richtig sind, während nach der Streng'schen Methode ein viel zu hohes Atomgewicht des Zinns herauskam.

Kaliumeisencyanid.

	Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Zehntel-unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Subst.	1 cbcm zehntel-unterschwefligs. Natron ist gleich
85.	Kaliumeisencyanid . . .	$3\,KC_2N + Fe_2 + 3\,C_2N$	329·33	3·293 g	0·032933 g

Kaliumeisencyanid und Jodkalium zersetzen sich einander nicht. Bringt man aber zu einer koncentrirten Lösung beider Salze freie Salzsäure, so entsteht aus dem Cyanid und der Jodwasserstoffsäure Ferrocyanwasserstoffsäure und freies Jod. Dies Verhalten ist von Ernst Lenssen [1]) zur Grundlage einer Bestimmung gemacht worden.

Es hat sich jedoch bei genauer Prüfung gezeigt, dass diese Zersetzung sehr von dem Grade der Verdünnung abhängig ist, und dass bei ungleichen Verdünnungen sehr abweichende Zahlen erhalten werden. Die Zersetzungsformeln sind:

$$1)\ 2\,(FeCy_3\,2K) + J = Fe_2Cy_6\,3K + JK.$$

$$2)\ Fe_2Cy_6\,3K + JK = 2\,(FeCy_3\,2K) + J.$$

Die Bedingungen dieser beiden Zersetzungen sind von C. Mohr in einer besondern Arbeit [2]) über die Einwirkung des Jodkaliums auf Kaliumeisencyanid nachgewiesen. In sehr verdünnten Lösungen kann

[1]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 91, S. 240.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 105, S. 60.

Digitized by Google

Eisenchlorid und Ferridcyanwasserstoffsäure neben Jodwasserstoffsäure ohne Zersetzung bestehen. Es gilt also die Formel 1) für die Concentration, die Formel 2) für starke Verdünnungen. Ebenso kann bei Verdünnung und in der Kälte Blutlaugensalz neben freiem Jod bestehen. Durch Erwärmen geht die Zersetzung nach der entgegengesetzten Formel vor sich. Eine in der Kälte mit Jod gesättigte Blutlaugensalzlösung bedingt durch Erwärmen eine erneuerte Jodaufnahme unter Entstehung von Kaliumeisencyanid. Man kann die Flüssigkeit über der Spirituslampe abdampfen und den Process bis zu einer gewissen Grenze verfolgen, wo auch in der Siedhitze Jod ausgeschieden wird. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung, bevor das letzterwähnte Stadium eingetreten ist, auf ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier, so sieht man erst beim Erkalten die Jodstärkereaction eintreten. Eine Lösung nach der angegebenen Vorschrift dargestellt zeigt in der Hitze die rein gelbe Farbe des Kaliumeisencyanids, beim Erkalten eine braunrothe von ausgeschiedenem Jod. Dieselben Erscheinungen, welche eine Kaliumeisencyanidlösung auf Jodkalium ausübt, findet man wieder, wenn man die beiden Salze in allmälig steigender Verdünnung mit koncentrirter Salzsäure versetzt. An einer bestimmten Grenze angekommen, wird unter den angegebenen Bedingungen keine Jodausscheidung stattfinden. Die Erscheinung der Nachbläuung trat bei diesen Versuchen ein und nahm jede Sicherheit über die Endwirkung weg.

4 g Kaliumeisencyanid wurden in 100 cbcm Wasser gelöst und je 10 cbcm, enthaltend 0·4 g Salz, in ein Becherglas auslaufen gelassen, und 0·5 g Jodkalium, in 5 cbcm Wasser gelöst, hinzugefügt. Nachdem die verdünnende Menge Wasser und wenige Tropfen koncentrirter Salzsäure hinzugegeben waren, wurde die jodometrische Prüfung mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurer Natronlösung ausgeführt.

cbcm Wasser.	cbcm $^1/_{10}$ S_2O_2, NaO.	Gefundenes Gewicht Fe_2Cy_6, 3K.
1) —	10·2	0·3359
2) —	10·1	0·3326
3) 10	3·1	0·102
3) 20	1·5	0·0461

Wenn man aber eine gewogene Quantität Kaliumeisencyanid mit Jodkalium in möglichst wenig Wasser löst und Salzsäure zugibt, so kann man die Flüssigkeit reichlich verdünnen, ohne die Fehlerquelle zu berühren, die sich bei der vorhergehenden Versuchsreihe ausgesprochen hat.

Es liess sich jedoch nach Carl Mohr aus dem Verhalten des Zinkeisencyanürs zu Jod und dem des Zinkeisencyanids in salzsaurer Lösung

Digitized by Google

eine Methode der Cyanidbestimmung ableiten, welche von den störenden Umständen nicht berührt wird. Es tritt alsdann die Ausscheidung eines Körpers ein, welcher sich der Massenwirkung durch seine Cohäsion vollkommen entzieht. Da Zinkeisencyanür von freiem Jod nicht angegriffen wird und Zinkeisencyanid in Salzsäure etwas löslich ist, so findet bei Gegenwart von Jodkalium und Zinkvitriol der Austausch in fortschreitender Weise statt, bis alles Cyanür in Cyanid umgesetzt ist. Hieraus ergibt sich das praktische Verfahren, wonach die gewogene Menge Substanz in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und Jodkalium in Substanz zugegeben wird. Man setzt nun Salzsäure zu, bis die Säure entschieden vorwaltend ist, und einen Ueberschuss einer eisenfreien Zinkvitriollösung, stumpft nach einiger Zeit mit einer kaltgesättigten Lösung von zweifach kohlensaurem Natron so weit ab, dass ein mässiger Ueberschuss von letzterem Salze vorhanden ist.

Es ist nun alles Zinkeisencyanid in Zinkeisencyanür übergegangen und eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, welche auf den ausgeschiedenen Körper nicht wirkt, demnach keine Rückbildung zulässt und mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Man setzt demnach Stärkelösung hinzu und entfärbt mit unterschwefligsaurem Natron, oder man gibt von diesem einen kleinen Ueberschuss und geht mit Zehntel-Jodlösung rückwärts bis zur blauen Farbe.

Die vom unterschwefligsauren Natron entbläuete Flüssigkeit enthält einen rein weissen Niederschlag (Zinkeisencyanür) ohne die geringste Beimischung von Gelb. Die Endreaction erscheint mit der grössten Schärfe und verschwindet nicht wieder.

Wenn man nicht anfangs mit Salzsäure ansäuert und rückwärts mit Natron abstumpft, so enthält der Niederschlag eine kleine Menge Zinkeisencyanid, und die Jodbestimmung zeigt auch einen Verlust. Die Beleganalysen wiesen den hohen Grad von Genauigkeit nach, der sich nach diesem Verfahren erreichen lässt.

$Fe_2Cy_6, 3K$.	cbcm $^1/_{10}$ S_2O_2, NaO.	Gefunden.	Procente.
1) 0·478 g	14·51	0·4808	100·58
2) 0·9785 „	29·43	0·97803	99·95
3) 0·5645 „	17·22	0·5670	100·45
4) 0·182 „	5·492	0·18146	99·70
5) 0·2715 „	8·28	0·2726	100·4
			Mittel: 100·21

Es ist demnach hierdurch eine directe leicht auszuführende und sehr sichere Methode zur Bestimmung des Kaliumeisencyanids gefunden.

Digitized by Google

Das umgekehrte Verfahren, das Zink mit Kaliumeisencyanid und Jodkalium zu bestimmen, zeigte eigenthümliche Unregelmässigkeiten, welche es bis jetzt vom Gebrauche ausschlossen.

Quecksilber.

1 cbcm Zehntel-Jodlösung = 0·020 g Quecksilber,
1 cbcm „ „ = 0·027102 „ Quecksilberchlorid.

Nach Hempel. Diese Methode beruht auf der Ueberführung von Quecksilberchlorür in Quecksilberjodid mittetst freien Jods, und Rückmessung des nicht verbrauchten Jods mit unterschwefligsaurem Natron. Hat man Quecksilberoxydulsalze, so fällt man dieselben durch Salzsäure oder Kochsalzlösung und wäscht das gebildete Quecksilberchlorür auf einem Filtrum aus, spritzt es vom Filtrum in eine Flasche mit Glasstöpsel, und fügt aus einer Bürette Zehntel-Jodlösung hinzu, bis unter lebhaftem Schütteln das Quecksilberchlorür verschwunden ist. Tritt eine Ausscheidung von rothem Quecksilberjodid ein, so fügt man Jodkaliumlösung zu, bis sich die Flüssigkeit aufgehellt hat und nunmehr die Farbe des gelösten Jods zeigt. Jetzt setzt man Stärke zu, und nimmt die blaue Farbe mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron weg, und dann wieder aus derselben Bürette Zehntel-Jodlösung, bis die Jodstärkereaction eben wieder eintritt. Indem man die Cubikcentimeter des unterschwefligsauren Natrons von jenen der Jodlösung abzieht, erhält man den Werth des Quecksilbers in Cubikcentimetern Zehntel-Jodlösung ausgedrückt.

Hat man Quecksilberoxydsalze oder Chlorid, so muss dies erst in Quecksilberchlorür übergeführt werden. Im Falle die Flüssigkeit kein Chlor enthält, muss man etwas Kochsalzlösung zusetzen. Man löst nun in der Flüssigkeit eine genügende Menge Eisenvitriol auf und setzt Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu. In dieser alkalischen Lösung verwandelt das Eisenoxydul das Quecksilberchlorid in Chlorür. Nachdem öfters umgeschüttelt, fügt man verdünnte Schwefelsäure hinzu und digerirt, bis der anfangs schwärzliche Niederschlag ganz weiss geworden ist, d. h. bis alles gefällte Quecksilberoxydul in Quecksilberchlorür übergegangen ist. Man sammelt auf einem Filtrum, wäscht aus und verfährt nun wie oben.

Digitized by Google

Kupfer.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natr. = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm zehntel unterschwefligs. Natron ist gleich
86. 2 At. Kupfer .	2 Cu	63·32	0·6332 g	0·006332 g
87. 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79·32	0·8932 „	0·007932 „

Versetzt man eine Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Jodkalium, so scheidet sich Kupferjodür (Cu_2J) als ein schmutzig weisses Pulver ab und freies Jod löst sich in dem im Ueberschusse zugesetzten Jodkalium:

$$2(CuO + SO_3) + 2KJ = Cu_2J + 2(KO + SO_3) + J.$$

Auf diese Thatsache hin gründete de Haen [1]) seine Kupferbestimmungsmethode. Er wandte zur Bestimmung schweflige Säure und Jodlösung an, an deren Stelle wir das viel haltbarere und in gleichem Sinne wirkende unterschwefligsaure Natron anwenden. Die Ausscheidung des Jods beruht weniger auf einer mangelnden Affinität zum Kupfer, als in der Unlöslichkeit des Kupferjodürs, wodurch die Hälfte des Jods nothwendig ausser der Verbindung gesetzt wird. Es dürfen natürlich keine andere Stoffe vorhanden sein, welche ebenfalls Jod ausscheiden, wie Eisenoxyd, Chlor, salpetrige Säure, und ausserdem darf keine zu grosse Verdünnung vorhanden sein, in welchem Falle das Kupferjodür etwas löslich ist und dann die zweite Hälfte des Jods aufnimmt. Geringere Verdünnungen von 100 cbcm Flüssigkeit auf 0·5 g Kupfer schaden nicht. Die Methode ist anwendbar, wenn die schädlichen Stoffe entweder nicht vorhanden sind, oder leicht beseitigt werden können. Am besten fällt man das Kupfer durch Zink, löst den ausgewaschenen Kupferschwamm in etwas Salpetersäure und Schwefelsäure und verdampft zur Trockne, um alle Salpetersäure zu verjagen. Nach dem Wiederauflösen hat man immer eine ziemlich concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Bei der Fällung des Kupferjodürs wirkt besonders günstig ein Zusatz von Salmiak, womit immer die richtigsten Zahlen erhalten wurden. Die ganze Operation der Ausscheidung des Jods und Bestimmung macht man am besten in einer Stöpselflasche, wie bei der Bestimmung des Silbers

[1]) Liebig's Annal. der Chem. u. Pharm. Bd 91, S. 237.

Digitized by Google

durch Kochsalzlösung. Das starke Schütteln bringt alle Theile in Berührung mit einander und befördert wesentlich die Ausscheidung des Kupferjodürs, und somit die Entstehung des freien zu messenden Jods. Nach der Entfärbung, die auf der Oberfläche der trüben Flüssigkeit in der Ruhe beim Einfallen des unterschwefligsauren Natrons beobachtet wird, hat man noch einmal einige Tropfen Jodkaliumlösung zuzusetzen, um zu sehen, ob alles Kupfer gefällt ist, und bei eintretender Bläuung weiter zu entfärben.

Die Methode ist nicht exact und hat auch noch nirgendwo praktische Anwendung gefunden. Hat man das Kupfer einmal gefällt, so kann man es sicherer wägen, oder nach S. 201 mit Chamäleon messen.

Trotz vieler günstigen Zeugnisse haben sich bei veränderten Verhältnissen Unregelmässigkeiten gezeigt, welche den Werth der Methode sehr beeinträchtigten. Meidinger beobachtete, dass frisch gefälltes und ausgewaschenes Kupferjodür freies Jod aufnehme. Carl Mohr fand dies bestätigt, und noch ferner, dass ein Ueberschuss von Jodkalium in merkbarer Weise auf den Niederschlag einwirkt. Setzt man zu Jodkaliumlösung eine schwach saure Lösung von Kupfervitriol, indem man diese tropfenweise zugibt, so verschwinden die ersten Fällungen von Kupferjodür sogleich beim Vermischen. Es verhält sich demnach das Kupferjodür wie das Chlorür, welches mit Chlorkalium und Chlornatrium leicht lösliche Doppelsalze bildet. Eine Versuchsreihe mit reinem Kupfervitriol ausgeführt zeigte, dass die Resultate ansehnlich von dem wahren Werthe abwichen, wenn man die Verdünnungen stark änderte oder ungleiche Mengen Jodkalium im Ueberschuss zusetzte.

Fr. Weil[1]) hat vorgeschlagen, das Kupfersalz durch Versetzen mit Salzsäure in Kupferchlorid zu verwandeln, wie es der Farbenwechsel aus Blau in Grün anzeigt, zum Kochen zu erhitzen und durch Zufliessenlassen von Zinnchlorür das Kupferchlorid in das farblose Chlorür zu verwandeln. Der Vorgang ist:

$$2\,CuCl + SnCl = Cu_2Cl + SnCl_2.$$

Kupferchlorid und Zinnchlorür geben Kupferchlorür und Zinnchlorid. Die sehr verdünnte Kupferchloridlösung hat noch eine gelbe Farbe, welche bei dem letzten Tropfen Zinnchlorür verschwindet. Ein Ueberschuss von Zinnchlorür kann durch Vermischen eines Tropfens der Lösung mit einem Tropfen Quecksilberchloridlösung auf einer Glasplatte mit schwarzer Unterlage erkannt werden. Auch diese Methode bietet keine Vortheile dar, sie an die Stelle besserer zu setzen.

Die Wirkung des Zinnchlorürs ist nicht augenblicklich, sondern tritt erst nach einiger Zeit ein und findet nur in der Siedhitze vollständig statt, wobei leicht auch Oxydation in der nothwendig offenen Flasche

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 297.

Digitized by Google

eintritt. Auch ist die gelbe Farbe zu licht, um das Ende ganz bestimmt erkennen zu lassen.

Eisen.

1 cbcm zehntelunterschwefligsaures Natron = 0·0056 g Fe,
1 cbcm „ „ „ = 0·0072 „ FeO,
1 cbcm „ „ „ = 0·0080 „ Fe_2O_3.

1) Durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron.

Wenn ein saures Eisenoxydsalz mit Jodkalium zusammenkommt, so zersetzen sich die Jodwasserstoffsäure und das Eisenoxyd:

$$Fe_2O_3 + JH = 2FeO + J + HO.$$

Es ist dies ebenfalls eine von den unvollständigen Zersetzungen, wo die Grösse der Zersetzung von der Verdünnung abhängt. Die Umstände dieser Zersetzung sind von Carl Mohr[1]) in einer besonderen Arbeit entwickelt worden. Es geht daraus hervor, dass das Jod in sehr verdünnten Lösungen sich sogar mit dem Eisenjodür zu Jodid verbindet, und diese Affinität ist natürlich der Ausscheidung des Jods gerade entgegengesetzt. Es verliert jedoch die Methode alle diese Unarten, wenn man die Zersetzung durch Erwärmen befördert. Es ist dadurch gelungen, eine der einfachsten und schönsten Eisenbestimmungen aufzustellen[2]). Die gewöhnliche Maassbestimmung des Eisens beruht auf der Oxydation des Oxyduls zu Oxyd mittelst übermangansauren Kalis oder chromsauren Kalis. Dieser Bestimmung muss nothwendig die Reduction des Oxyds zu Oxydul vorausgehen, wenn das Eisen als Oxyd vorhanden ist. Wir haben oben die Reduction durch Zink kennen gelernt. Ausser der Schwierigkeit reines Zink zu haben, erfordert dieselbe längere Zeit und man hat kein rechtes Zeichen, dass die Reduction vollendet sei. Da in den meisten natürlichen Erzen das Eisen als Oxyd vorhanden ist, so wird die Arbeit bedeutend abgekürzt, wenn man das Oxyd durch eine sichere Operation zu Oxydul reduciren kann, welche die Bestimmung sogleich in sich schliesst. Das ist der Zweck der in Rede stehenden Methode.

Das zu bestimmende Eisen muss als Oxyd oder Chlorid vorhanden sein und darf kein Oxydul enthalten und die freie Säure darf nur Salz-

---

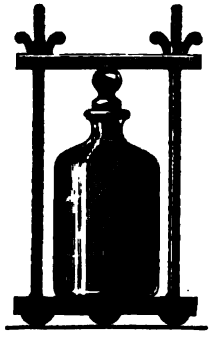
[1]) Liebig's Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 53.
[2]) Ebendas. Bd. 113, S. 258.

Digitized by Google

säure, nicht Schwefelsäure oder Salpetersäure sein. Man kann dies leicht durch Kaliumeisencyanid, welches damit keine blaue Farbe geben darf, prüfen, oder auch durch Chamäleonlösung, von welcher der erste Tropfen schon roth färben muss. Diese Bedingung lässt sich dadurch leicht erfüllen, dass man in die salzsaure Lösung des Eisensalzes einige Körnchen chlorsaures Kali, oder künstliches Manganhyperoxyd hineinwirft und durch Kochen den Chlorgeruch vertreibt. Das Manganhyperoxyd hat den Vorzug, dass man an dem Verschwinden der olivengrünen Farbe das Freisein von Chlor mit den Augen erkennt.

Die salzsaure Eisenchloridlösung der gewogenen Substanz bringe man in die mit einem gut schliessenden Glasstöpsel verschliessbare Flasche (Fig. 105) von 300 bis 400 cbcm Inhalt, setze Salzsäure, einige Stückchen doppelt kohlensaures Natron, um die Luft zu vertreiben, zu und eine genügende Menge Jodkalium. — Man verstopfe und setze das Glas längere Zeit einer Temperatur von 50 bis 60° C. aus, indem man es auf warmem Wasser schwimmen lässt. Man lässt vollständig abkühlen, bis sich die Jodkämpfe verdichtet haben, öffnet den Stopfen, setzt etwas Stärke zu und gibt nun zehntelunterschwefligsaures Natron zu bis zum Entfärben. Man erwärmt noch einmal, um zu sehen, ob eine Nachbläuung stattfindet. Auch diese nimmt man mit der Maassflüssigkeit hinweg, bis bei fernerem Erwärmen die Flüssigkeit ganz farblos bleibt. Bei genügender Digestion ist die Zersetzung in $^1/_2$ Stunde vollständig.

Fig. 105.



Digerirflasche zur Jodentwicklung.

Die Resultate sind sehr übereinstimmend und im System richtig.

Um die Methode auf die Konstanz ihrer Resultate zu prüfen, und auch als Titersubstanz bei Analysen, bereitet man sich eine Lösung, welche im Liter 10 g Eisen als Chlorid enthält. Eine solche stellt man am leichtesten und sichersten aus reinem Eisenoxyd dar, welches durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul, dem schönen gelben Salze, in offener Platinschale gewonnen wird. Um 10 g Eisen in Oxyd zu haben, muss man $\frac{10 \times 80}{56} = 14{\cdot}286$ g Eisenoxyd nehmen, und diese werden aus 25·6 bis 27 g oxalsaurem Eisenoxydul gewonnen werden. Da bei dem Glühen etwas Verlust ist, so tarire man die Platinschale und wäge 27 bis 28 g oxalsaures Eisenoxydul ab, belaste aber die Wagschale neben der Platinschale mit 14·286 g. Nach dem vollständigen Verglühen des Oxydes lasse man unter einer Glasglocke erkalten, setze die Platinschale auf die Wage, und nehme so viel von dem Eisenoxyd weg, dass genau die 14·286 Eisenoxyd übrig bleiben. Das Oxyd ist vollständig oxydulfrei, wovon ich mich mehremal überzeugt habe. Man löst es durch Digestion

Digitized by Google

mit Salzsäure in einem Becherglase auf und füllt in die Literflasche ein, bis alles gelöst ist, und ergänzt zuletzt das Volum mit Wasser bis an die Marke. Aus Vorsicht kann man noch vorher eine Probe machen, ob Kaliumeisencyanid damit keine blaue Farbe erzeugt, in welchem Falle man mit etwas Chlorwasser erhitzen muss, bis diese Probe Stich hält.

Will man diese Flüssigkeit aus metallischem Eisen darstellen, so hat man statt 10 g desselben 10·04 g abzuwägen, unter der Voraussetzung, dass das beste Drahteisen eine Reinheit von 99·6 Proc. hat, die auf den nie fehlenden Gehalt von Kohlenstoff, Silicium etc. zu beziehen ist. Man löst in Salzsäure in einem Kolben auf, und bedeckt diesen mit einem Trichter, in dessen Inneres man Asbest legt, um die feinen Bläschen aus der Gasentwicklung festzuhalten. Nach geschehener Lösung spritzt man den Asbest aus und oxydirt das Eisenchlorür durch eingeworfenes chlorsaures Kali, zuletzt durch Wegkochen des freien Chlors, wenn kein Oxydul mehr angezeigt wird.

Von krystallisirtem Eisenoxyd-Ammoniakalaun würde man 86·071 g in Salzsäure lösen und zu 1 Liter verdünnen müssen, um eine gleich starke Lösung zu erhalten.

Unabhängig vom System und von der Richtigkeit der Zehntel-Lösung des unterschwefligsauren Natrons kann man mit dieser Flüssigkeit den Werth der Maassflüssigkeit in Grammen von reinem Eisen bestimmen. Man pipettirt 20 oder 40 cbcm in eine Stöpselflasche, setzt etwas Salzsäure und Jodkalium zu, erwärmt bei verschlossener Flasche und nimmt nun die Bestimmung in bekannter Weise vor. Man erfährt dadurch, wie viel der unterschwefligsauren Natronflüssigkeit gleich 0·2 oder 0·4 g reinen Eisens sind, also wie viel Eisen jeder einzelne Cubikcentimeter vorstellt, wenn man 0·2 oder 0·4 durch die Zahl der verbrauchten dividirt.

10 cbcm der Eisenalaunlösung = 0·10 g Eisen erforderten 17·85 cbcm Zehntel-Flüssigkeit = 0·09996 g Eisen statt 0·1 g; 20 cbcm erforderten 35·65 cbcm = 0·1996 g statt 0·2 g.

0·250 g Eisendraht abgewogen in Salzsäure gelöst und mit Manganhyperoxyd oxydirt erhielten 44·9 cbcm = 0·251 g Eisen.

1 cbcm der Eisenlösung verbrauchte 17·8 cbcm $^1/_{100}$-unterschwefligsaures Natron = 0·009968 g Eisen statt 0·010 g.

Wendet man eine unzureichende Menge Jodkalium an, so erscheint die blaue Farbe der Jodstärke ebenfalls, und wird auch durch unterschwefligsaures Natron weggenommen, allein man erkennt dann noch daneben die gelbe Farbe des Eisenchlorids. Nach einiger Zeit überläuft die ganze Flüssigkeit mit der blauen Farbe wieder, und nimmt man diese wieder weg, so wiederholt sich dieser Vorgang so oft, bis zuletzt alles Eisenoxyd in Oxydul übergegangen ist, und die Flüssigkeit farblos erscheint. Man sieht also, dass zu der Umsetzung zwischen Eisenoxyd und Jodwasserstoff eine gewisse Zeit nothwendig ist, und zwar eine um so längere, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Durch Wärme wird diese Zeit zwar abgekürzt, allein in der Wärme tritt auch die blaue Farbe der Jod-

Digitized by Google

stärke weniger rasch hervor als in der Kälte und es ist eine Einwirkung der freien Salzsäure auf die gebildete Tetrathionsäure zu befürchten.

Setzt man der Eisenlösung einige Tropfen Rhodankalium zu, so erscheint die bekannte blutrothe Färbung, und diese wird von dem unterschwefligsaurem Natron weggenommen und verschwindet endlich ganz. Allein die Einwirkung ist in der Kälte nicht rasch und in der Wärme findet eine Einwirkung auf das Rhodankalium statt, so dass man davon keinen nützlichen Gebrauch machen kann. Das einzig richtige Verfahren ist also das oben beschriebene: Zersetzung des Eisenchlorids mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure in der Wärme in geschlossenen Gefässen und Ausmessen nach dem Erkalten.

Die kurz vorher beschriebene Erscheinung hängt mit einer Bestimmungsmethode zusammen, welche Scherer vorgeschlagen hatte. Er lässt das unterschwefligsaure Natron in die Eisenchloridlösung einfliessen, wodurch eine dunkle violette Färbung entsteht, die allmälig, in der Wärme etwas rascher, verschwindet. Das Ende der Operation sollte daran erkannt werden, dass keine violette Färbung mehr durch das Hyposulfit einträte. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass in diesem Falle schon viel von dem letzteren im Ueberschuss vorhanden ist, und dass man eine ansehnliche Menge Jodlösung rückwärts gebrauchen muss, um mit Stärke die blaue Farbe zu erzeugen. Kremer und Landolt[1]) haben wirklich dies Rückmessen vorgeschlagen, und um die Wirkung der freien Säure auf die gebildete Tetrathionsäure zu mildern, stumpfen sie erst die freie Säure mit Natron ab, setzen aber dann überflüssiger Weise essigsaures Natron zu, und nehmen die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds wieder mit Salzsäure weg. Da die ganze Einwirkung nur zwischen Eisenoxyd und Jodwasserstoffsäure stattfindet, so kann eine Säure, welche Jodkalium nicht zersetzt, auch hier keine Anwendung finden, und wirklich wird essigsaures Eisenoxyd weder von Jodkalium, noch von unterschwefligsaurem Natron zersetzt oder verändert. Es ist also auch ganz unrichtig, wenn einige Lehrbücher der Titrirmethode die Sache so darstellen, als wenn die schwachsaure Natur des essigsauren Eisenoxyds den richtigen Verlauf der Umsetzung bedinge. Wenn man die Eisenchloridlösung durch kohlensaures Natron in die basische tiefroth gefärbte verwandelt, so wird durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron sehr bald eine Menge Eisenoxyd gefällt, und wenn man diese durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure nur eben wieder löst, so zeigt sich nach der Entfärbung häufig eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und dann ist die Analyse verloren. Die Reduction geht nach Fleischer, welcher diese Methode sehr empfiehlt, am besten bei einem etwas grossen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron vor sich, in welchem Falle man auch wieder viel Jodlösung zu verwenden hat, was die Genauigkeit beeinträchtigt. Sehr starke Verdünnung schützt noch am besten gegen

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 214.

Digitized by Google

Ausscheidung von Schwefel. Die Kremer-Landolt'sche Methode würde also einfach darin bestehen, dass man mit kohlensaurem Natron den Ueberschuss der zur Lösung nöthigen Salzsäure abstumpfte, dann mit gemessenem Ueberschuss von $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron einginge, und zuletzt mit $^1/_{10}$-Jodlösung zurückmässe. Damit bliebe die Bestimmung immer eine Restmethode und bei kleinen Mengen Eisen gar nicht anzuwenden, weil sich Differenzen zwischen grösseren Mengen auch gleichgestellter Flüssigkeiten immer ergeben, während die Messung des ausgeschiedenen Jods eine directe Methode ist, die nur eine Flüssigkeit erfordert und bei Abwesenheit von Eisenoxyd auch gar keine blaue Farbe erzeugt.

Es hat nun ferner Oudemans jun.[1]) gesucht die Arbeit ohne vorherige Umsetzung mit Jodkalium durch einen Zusatz weniger Tropfen Kupfervitriollösung und Rhodankalium zu beenden. Diese Methode hat sich mir als vollkommen unbrauchbar herausgestellt, denn es entsteht immer gegen Ende ein trübmachender Niederschlag von Kupferrhodanür, der jede weitere Unterscheidung unmöglich macht. Wenn man trotz des Niederschlags mit unterschwefligsaurem Natron vollkommen die Farbe fortnimmt, und noch einige Tropfen Kupferlösung zusetzt, so vermehrt sich der Niederschlag bedeutend und es tritt wieder die rothe Farbe des Eisenrhodanids auf. Es hängt also die Menge des zuzusetzenden Hyposulfits von der Menge des zugesetzten Kupfervitriols ab. Dies ist wirklich die erste vorgeschlagene Methode, wo zwei Indicatoren mitspielen. Allein der Kupfervitriol ist an sich kein Indicator, sondern er spielt selbst in der Zersetzung mit, zerstört einen Theil des Hyposulfits, der nachher dem Eisenoxyd auf die Rechnung gesetzt wird. Wenn man Kupfervitriol mit unterschwefligsaurem Natron zusammenbringt, gelinde erwärmt und nun Rhodankalium zusetzt, so entsteht der graublaue Niederschlag, welcher dem Kupferjodür ähnlich sieht. Natürlich ist auf seine Entstehung ein Theil des unterschwefligsauren Natrons verwendet worden, und das ist falsch bei einem Indicator. Dierser darf erst zu Worte kommen, wenn die Hauptoperation vollendet ist, wie bei Jodstärke, chromsaurem Silberoxyd und anderen. Es liegt übrigens gar kein Bedürfniss zu dieser Abänderung vor, da schon viel schärfere Methoden existiren. Die Beurtheilung des Endes der Operation ist bei Oudemans viel unsicherer, als bei jeder der anderen Methoden. Der Entdecker empfiehlt allerdings wenig Kupferlösung anzuwenden, allein er weiss ja auch nicht, wie viel Eisenoxyd er vor sich hat, und bringt also ein willkürliches Element in die Arbeit.

Eine spätere Rechtfertigung der Methode von Seiten Oudemans'[2]) läuft darauf hinaus, dass man beim Zufügen von Kaliumrhodanid und Kupfersalz „gewisse Grenzen“ nicht überschreiten dürfe, „weil das

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 129.
[2]) Ebendas. 9, 343.

Digitized by Google

Gelingen der Operation wesentlich von der Menge der benutzten Reactive abhängt." Das ist ein schlechter Trost, und so findet auch der Verfasser später, dass es besser ist, etwas mehr Kupfersalz und viel weniger Kaliumrhodanid zuzusetzen. Er beruft sich auf die zustimmende Aeusserung von Carl Balling[1]), während dieser gerade soviele Ausstellungen macht und Uebelstände bezeichnet, dass er besser gethan hätte, sich nicht darauf zu berufen.

Cl. Winkler[2]) hat empfohlen, das Eisenchlorid durch eine Lösung von Kupferchlorür zu messen, bis die röthliche Färbung von einigen Tropfen Rhodan-Kaliumlösung verschwindet. Die Einwirkung geht schon in der Kälte vor sich, allein die geringe Haltbarkeit der Kupferchlorürlösung, die man kaum ohne blaue Färbung in die Bürette eingiessen kann, dürfte dieser Methode im Wege stehen. Das Titernehmen macht ungefähr so viele Mühe, wie eine Eisenbestimmung, und dies würde bei Eisenhütten als ein grosser Nachtheil angesehen werden.

2) Durch Zinnchlorür und Jodlösung.

Penny hatte schon das Zinnchlorür zur Reduction von Eisenchlorid benutzt und das Ende der Zersetzung daran zu erkennen geglaubt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit mit Rhodankalium keine rothe Farbe mehr erzeugte. Einen Ueberschuss von Zinnchlorür konnte er dadurch nicht erkennen. Wallace[3]) benutzte das Zinnchlorür zur Reduction des Eisenchlorids und maass dann das Oxydul mit Chamäleon oder chromsaurem Kali. Auch hier kann leicht ein Ueberschuss von Zinnchlorür vorhanden sein, da im letzten Augenblicke die Farbe des Eisenchlorids schon sehr licht ist und die Einwirkung auch nicht so plötzlich vor sich geht, wie bei anderen Zersetzungen. Diesen Ueberschuss hat Fresenius[4]) durch Jodlösung zurückgemessen, und dadurch ein sehr brauchbares Verfahren zur Bestimmung des Eisens aufgestellt. Wenn man mit der grössten Vorsicht das Zinnchlorür bis zum Verschwinden der gelben Färbung tropfenweise zugibt, so findet sich nach dem Erkalten, dass immer eine gewisse Menge Jodlösung zur Hervorbringung der blauen Farbe nothwendig ist, dass also Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden war. Die Zinnchlorürlösung bereitet man, wie schon S. 283 bemerkt, am besten durch Auflösen von in Wasser ausgegossenem Bancazinn in erwärmter reiner Salzsäure, wobei ein Stück hineingelegtes Platin sehr förderlich durch Bildung eines galvanischen Elementes wirkt. Käufliches festes Zinnchlorür löst sich niemals vollkommen klar, sondern zeigt immer einen

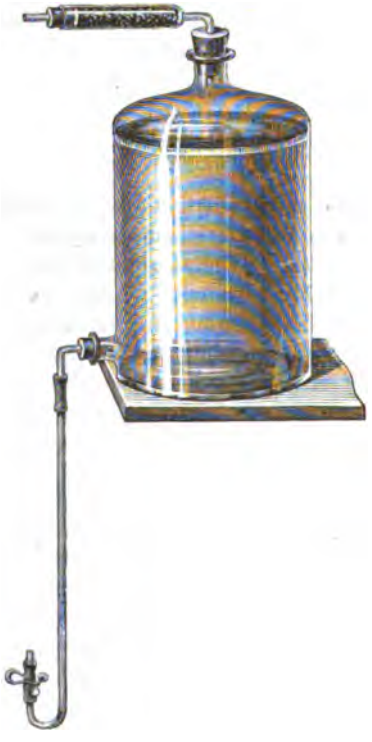
---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 99.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 95, 417; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 423.
[3]) Dingl. polyt. Journ. 149, 440.
[4]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 26.

Digitized by Google

Niederschlag von Zinnsäure. Um dasselbe zu verwenden, fügt man Zinn und Salzsäure hinzu, und erwärmt längere Zeit. Es klärt sich dann Alles auf, und die Flüssigkeit kann filtrirt benutzt werden. Da sich Zinnchlorür sehr schnell oxydirt, so muss man öfter den Titer nehmen. Um dasselbe haltbarer zu machen, bewahre man es unter einer Schichte Petroleum, und gebe der Flasche zugleich eine Gestalt, welche erlaubt, Pipetten sehr leicht damit zu füllen. Eine mit Tubulus am Boden versehene Flasche, Fig. 106, ist mit einer Abflussröhre versehen, die unten umgebogen ist, und deren aufsteigender Schenkel mit einer Kautschukröhre und Quetschhahn versehen ist. Auf der Zinnlösung schwimmt eine etwa 10 mm hohe Schichte von Petroleum, welche den Zutritt der Luft vollkommen abschliesst. Bei mehreren Titerstellungen in Zwischenräumen von mehreren Wochen fand sich der Titer vollkommen gleich. Man steckt die Pipette mit der Spitze in diese Kautschukröhre, öffnet den Quetschhahn und lässt die Flüssigkeit etwas über die Marke steigen, dann lässt man bis an die Marke ausfliessen, und füllt die Pipette in die bereits in einer Kochflasche erhitzte Probe aus. Will man aus diesem Gefässe in eine Bürette ausfüllen, so setzt man ein

Fig. 106.



Aufbewahren von Zinnchlorür.

Fig. 107.

Einfüllen von Zinnchlorür in die Bürette.

kleines umgebogenes Glasröhrchen zuerst auf. Arbeitet man nur mit der Bürette, so kann man auch in einer gewöhnlichen cylindrischen Spritzflasche das Zinnchlorür aufbewahren, wo man ebenfalls eine Schichte Petroleum auf die Lösung giesst. Durch Einblasen von Luft steigt die

Digitized by Google

Zinnchlorürlösung vom Boden auch in die Steigröhre, und aus ihrem herabgehenden Schenkel in die Bürette. Auch dient dazu sehr gut die Flasche mit Kautschukkugel, Fig. 107, mit Petroleumschichte.

Die Zinnlösung ist hier die eigentliche Maassflüssigkeit und die Jodlösung hat eine unbestimmte, aber gegen die Zinnlösung festgestellte Stärke. Der Werth der Zinnlösung wird gegen eine titrirte Eisenchloridlösung festgestellt.

Man hat nun den Werth der Zinnchlorürlösung auf Eisen zu stellen, nachdem man vorher die Zinnchlorürlösung gegen die Jodlösung festgestellt hat. Zu dem letzten Zwecke misst man 1 cbcm Zinnchlorürlösung mit einer feinen Pipette ab, lässt sie in wenig Wasser fliessen, setzt Stärkelösung zu, und titrirt mit der Jodlösung aus der Blasebürette auf Blau. Die Zahl der Jodlösung gegen 1 cbcm Zinnlösung notirt man. Man misst nun ferner 10 cbcm Eisenlösung mit einer Pipette ab, lässt sie in eine Kochflasche fliessen, setzt etwas Salzsäure zu, und bringt die Flüssigkeit auf einem Drahtnetze [1]) zum Kochen. Jetzt lässt man die Zinnchlorürlösung ebenfalls aus einer Blasebürette einfliessen, bis die allmälig schwächer werdende Farbe des Eisenchlorids durch den letzten Tropfen in farblos übergeht. Man lässt bedeckt abkühlen, was durch Eintauchen in kaltes Wasser befördert werden kann. Es wird Stärkelösung zugesetzt und mit der Jodlösung auf blau titrirt. Die Jodlösung berechnet man nach dem gefundenen Titer auf Zinnchlorür, und zieht diese Zahl von dem verwendeten Zinnchlorür ab. Der Rest ist der Werth der Zinnlösung für 0·1 g metallisches Eisen.

Bei der Analyse verfährt man in gleicher Weise. Das Eisenerz löst man in Salzsäure durch längeres gelindes Kochen mit reiner Salzsäure, oxydirt nöthigenfalls mit einigen Körnchen chlorsauren Kalis, kocht das Chlor weg und verfährt dann wie oben. Aus dem Titer der Zinnlösung berechnet man das Eisen. Diese Methode gibt gute Resultate in geübten Händen. Zur hüttenmännischen Verwendung eignet sie sich nicht, weil man zwei Titer zu nehmen und eine Berechnung anzustellen hat, weil man kochen und abkühlen lassen muss.

So haben wir zur Bestimmung des Eisens einen Reichthum von guten Methoden, unter denen die Wahl schwierig ist. Es sind darunter vier hervorzuheben: 1) mit Chamäleon, 2) mit chromsaurem Kali, beide auf Oxydul gehend, 3) Jodkalium und Hyposulfit und 4) Zinnchlorür und Jodlösung. Unstreitig gebührt der Chamäleonmethode der Preis.

---

[1]) Drahtnetze von Messingdraht mit 8 bis 9 Drähten auf den Centimeter schützen sehr gegen das Bersten der Glasgefässe, da sie die Stichflamme weit besser vertheilen, wie eiserne Drahtnetze, und niemals durchbrennen.

Digitized by Google

Ozon.

1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron = 0·0008 g Ozon.

Das Ozon oder der erregte Sauerstoff scheidet Jod aus Jodkalium aus, und dies kann mit $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. Man fängt das Ozon in einer Lösung von reinem Jodkalium auf, indem man die ozonisirte Luft aus einer dünnen Spitze einer Glasröhre in den feinsten Blasen durch die Jodkaliumflüssigkeit durchgehen lässt. Man kann sich dazu einer in einen stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre bedienen oder eines Liebig'schen Kugelapparates. Vulkanisirte Kautschukröhren sind natürlich zu vermeiden, und die Verbindungen können mit gebranntem Gyps hergestellt werden. Zu dem zersetzten Jodkalium fügt man etwas klare Stärkelösung und dann die $^1/_{100}$-Maassflüssigkeit bis zur Entfärbung.

Jodkalium wird durch Ozon in freies Jod und reines Kali umgesetzt. Allein beide wirken auf einander, indem daraus jodsaures Kali und Jodkalium entsteht. Um dies zu verhindern, muss das Kali mit einer schwachen Säure gesättigt werden, welche nicht im Stande ist, Jodwasserstoffsäure zu bilden; eine solche ist die Kohlensäure. Man setzt bei der Ozonmessung immer kleine Mengen eines mit Kohlensäure gesättigten Wassers, sogenannten Sodawassers, hinzu, und misst zuletzt mit frisch bereitetem $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron aus.

Um den Ozongehalt der Atmosphäre zu messen, bedarf man eines mit Zählwerk versehenen Aspirators. Wenn man den Bunsen'schen Wasseraspirator anwendet, so muss ein Gasmesser nach Art der Leuchtgasuhren zwischen dem Absorptionsgefässe und dem Aspirator angebracht werden. Die Luft muss unmittelbar in den Absorptionsapparat und nicht durch den Gasmesser eintreten. Man muss ganze Cubikmeter Luft durchsaugen, wenn man messbare Grössen Ozon erlangen will, und da hierbei die oben vorgeschlagene freie Kohlensäure allmälig fortgeführt werden würde, so muss man die dünne Jodkaliumlösung einschliesslich der Kochsalzstärkelösung mit etwas doppelt kohlensaurem Kali oder noch sicherer doppelt kohlensaurem Ammoniak versetzen. Das durch Ozonwirkung frei werdende Kalihydrat findet dann in dem zweiten Atom Kohlensäure genügende Bindung, um nicht mehr auf Jod zu wirken. Es ist viel Humbug bei der Ozonometrie und mit den gewonnenen Zahlen weiss man nichts anzufangen.

Digitized by Google

Chlorsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Prc. Subst.	1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
88. $^1/_6$ At. Chlorsäure	$\frac{ClO_5}{6}$	12·577	0·1258 g	0·0012577 g
89. $^1/_6$ At. chlorsaures Kali	$\frac{ClO_5 + KO}{6}$	20·428	0·2043	0·0020428

Chlorsäure wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure vollständig zersetzt, und es entstehen aus 1 Atom Chlorsäure immer 6 Atome Chlor:

$$ClO_5 + 5\,ClH = 6\,Cl + 5\,HO.$$

Ob sich hier Zwischenstufen von unterchloriger oder chloriger Säure zuerst bilden, ist für das Endresultat ganz gleichgültig.

Bei überschüssiger Salzsäure tritt immer die letzte Zersetzung ein. Man bringt starke rauchende Salzsäure in das Zersetzungskölbchen des mehrfach erwähnten Destillationsapparates (Fig. 97, S. 251), wirft das gewogene chlorsaure Salz hinzu, verschliesst augenblicklich und leitet die Zersetzung durch Erwärmen ein. Zuletzt wird vollständiges Kochen gegeben, um alles Chlor überzutreiben.

Da das chlorsaure Salz 6 Atome Chlor ausgibt, unsere Normalflüssigkeit aber nur $^1/_{10}$ Atom disponibeln Sauerstoff im Liter enthält, so tritt jedes Cubikcentimeter unterschwefligsaures Natron in der Tabelle mit dem sechsten Theil von $^1/_{10000}$ Atom auf.

Die chlorsauren Salze zersetzen sich durch Digestion mit starker Salzsäure und Jodkalium in dem Digestionsglase (Fig. 100, S. 253) vollständig.

Es wurde 0·1 g reines chlorsaures Kali in dieser Art behandelt und das ausgeschiedene Jod erhielt erst 50·4 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron und dagegen 1·4 cbcm $^1/_{100}$-Jodlösung. Diese machen 0·14 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung und von 50·4 cbcm abgezogen, lassen sie 50·26 cbcm zu verrechnen. Diese mit 0·0020448 multiplicirt gaben 0·10267 g chlorsaures Kali statt 0·1 g.

Digitized by Google

Jodsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Prc. Subst.	1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
90. $^1/_6$ Atom Jodsäure	$\frac{JO_5}{6}$	27·83	0·2783 g	0·002783 g
91. $^1/_6$ Atom jodsaures Kali . .	$\frac{JO_5 + KO}{6}$	35·68	0·3568	0·003568

Versetzt man ein jodsaures Salz mit Jodkalium und dann mit Salzsäure, so scheiden sich 6 Atome Jod aus, welche in dem überschüssigen Jodkalium gelöst bleiben und mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron gemessen werden können:

$$JO_5 + 5JK = 6J + 5KO,$$
$$\text{oder } JO_5 + 5JH = 6J + 5HO.$$

Die Zersetzung geht nach Lösung der Substanzen und Vermischung augenblicklich vor sich und unmittelbar darauf kann schon die Bestimmung vorgenommen werden. Man kann aber immer die Stöpselflasche eine Zeit lang stehen lassen.

0·1 g jodsaures Kali mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure versetzt erforderten 28·3 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron. Diese mit 0·003568 multiplicirt geben 0·10097 g jodsaures Kali statt 0·1 g.

Eine andere Methode ist von Bunsen angewendet worden. Sie besteht darin, dass man das jodsaure Salz mit einem Ueberschuss starker Salzsäure destillirt und das übergehende Chlor in Jodkalium auffängt. Bei dieser Zersetzung gehen für jedes Atom Jodsäure 4 Atome Chlor über, während 1 Atom Jodchlorür in der rückständigen Flüssigkeit bleibt:

$$JO_5 + 5ClH = JCl + 4Cl + 5HO.$$

Da hier 4 Atome Jod durch die 4 Atome Chlor in dem vorgeschlagenen Jodkalium frei werden, so werden auch 4 mal so viel Cubikcentimeter $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron gebraucht werden, als dem einen Atom Jod in der Jodsäure entspricht. Es muss deshalb der Werth eines Cubikcentimeters Zehntellösung zu $^1/_4$ eines zehntausendstel Atoms genommen werden. Wenn Jodsäure $JO_5 = 167$ ist, so ist bei dieser Zersetzung

Digitized by Google

1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron = 0·00417 g JO_5,
„ „ „ = 0·005353 g JO_5 + KO.

Das gebildete Jodchlorür ist aber immer ein flüchtiger Körper, der sich durch einen penetranten Geruch bemerklich macht. Wenn davon mit überdestillirt, so werden die Resultate falsch. Hier ist die Destillation nicht nur entbehrlich, sondern geradezu unsicherer als die Digestion, welche auch mehr Maassflüssigkeit gebraucht und dadurch schärfer misst.

Rammelsberg[1]) scheint diese Stelle in der zweiten Auflage des Titrirbuchs nicht gekannt zu haben, indem er die von ihm verworfene Destillationsmethode ebenfalls durch eine Digestion mit Jodkalium und Schwefelsäure ersetzt. Die Wahl der Schwefelsäure ist aber gegen die von mir vorgeschlagene Salzsäure ein Fehler, da bekanntlich Schwefelsäure und Jodkalium sich schon bei ziemlicher Verdünnung in Jod und schweflige Säure umsetzen. Es war dies ja der Grund, warum Bunsen bei seiner Methode mit schwefliger Säure eine so starke Verdünnung der schwefligen Säure bis zu $^4/_{100}$ Procent vorschrieb. Man vermische nur eine Lösung von Jodkalium mit einigen Tropfen koncentrirter Schwefelsäure und Stärkelösung, und man wird die blaue Farbe der Jodstärke erzeugen, während dies bei Jodkalium und Salzsäure niemals eintreten kann, als nach längerer Zeit durch atmosphärischen Sauerstoff. Dass Rammelsberg die Titrirung des Jods mit unterschwefligsaurem Natron statt mit schwefliger Säure ebenfalls bewährt befunden hat, kann nach den zahlreichen Belegen in den früheren Auflagen dieses Werkes nicht auffallen.

Bromsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Prc. Subst.	1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
92. $^1/_6$ At. Bromsäure	$\frac{BrO_5}{6}$	20	0·2 g	0·002 g
93. $^1/_6$ At. bromsaures Kali .	$\frac{BrO_5 + KO}{6}$	27·85	0·2785	0·002785

[1]) Pogg. 135, 494.

Digitized by Google

Die Zersetzung und Berechnung ist zuverlässig ebenso, wie bei Jodsäure, und da auch ein Bromchlorür existirt, so ist die Digestion der Destillation entschieden vorzuziehen.

Chromsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Prc. Subst.	1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
94. $^2/_3$ At. Chrom.	$\frac{2\,Cr}{3}$	17·493	0·1749 g	0·0017493 g
95. $^1/_3$ At. Chromoxyd	$\frac{Cr_2\,O_3}{3}$	25·49	0·2549	0·002549 –
96. $^2/_3$ At. einfachchroms. Kali .	$\frac{2\,(Cr\,O_3 + K\,O)}{3}$	64·9	0·649	0·00649
97. $^1/_2$ At. doppeltchroms. Kali :	$\frac{2\,Cr\,O_3 + K\,O}{3}$	49·19	0·492	0·004919

Wird ein chromsaures Salz, z. B. saures chromsaures Kali, mit einem Ueberschusse rauchender Salzsäure gekocht, so entweichen auf je 2 At. Chromsäure 3 At. Chlor:

$$2\,CrO_3 + 6\,ClH = 3\,Cl + Cr_2\,Cl_3 + 6\,HO.$$

Diese 3 At. Chlor machen in der Vorlage 3 At. Jod frei, welche gemessen werden. Es muss also für jeden Cubikcentimeter $^1/_{10}$-unterschwefligsauren Natrons der dritte Theil eines $^1/_{10000}$ Atoms in Anrechnung gebracht werden für eine Verbindung, welche 2 At. Chrom enthält. Enthält die Verbindung nur 1 At. Chromsäure, so wird nur halb so viel Chlor und beziehungsweise Jod frei. Es muss also dann der Cubikcentimeter doppelt so hoch oder $^2/_3$ eines $^1/_{10000}$ Atoms berechnet werden. Daraus erklärt sich die Rubrik. Die Berechnung auf metallisches Chrom und Chromoxyd ist zulässig, wenn man diese Körper erst durch eine chemische Operation in Chromsäure verwandelt und dann nach der Methode bestimmt hat.

Digitized by Google

Uebrigens besitzen wir auch in den Eisenoxydulsalzen ein Mittel, diese Bestimmungen mit der grössten Schärfe und auf reine chromsaure Salze bezogen auszuführen. Die Zersetzung der chromsauren Salze durch Jodkalium in salzsaurer Lösung gibt keine konstanten Zahlen, und die Methode ist zu verwerfen. Hat man die Chromsäure durch Blei- oder Barytsalze gefällt, so ist ebenfalls nur die Eisenmethode anzuwenden.

Baryt.

1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron = 0·0051 g Baryt (BaO).

Man fällt das neutrale Barytsalz, oder eine neutrale Baryt enthaltende Flüssigkeit in der Siedhitze mit einer Lösung von einfach chromsaurem Kali. Der Niederschlag, der sich leicht absetzt, wird auf einem Filtrum ausgewaschen, und noch feucht in eine Stöpselflasche gebracht, darin mit Jodkalium und Salzsäure versetzt, und die verschlossene Flasche längere Zeit in warmem Wasser digerirt und öfter umgerüttelt. Es ist auch vortheilhaft, die Luft aus der Flasche durch Kohlensäure auszutreiben, sei es durch einen Strom aus einer permanenten Entwicklung nach Art des Schwefelwasserstoffapparates, oder dass man vor dem Verschliessen eine kleine Menge doppelt kohlensaures Natron hinein wirft. Nach der Digestion und dem Erkalten öffnet man die Flasche und misst das freie Jod mit unterschwefligsaurem Natron.

Der chromsaure Baryt ist BaO, CrO_3. Die Hälfte des Sauerstoffs der Chromsäure wird reducirt, weil das Chromoxyd Cr_2O_3 ist. Man hat also $1^1/_2$ At. Sauerstoff gemessen, während das unterschwefligsaure Natron auf 1 At. Sauerstoff berechnet ist. Da man im Verhältniss von 3 : 2 zu viel Natronsalz gebraucht, so muss vom Baryt nur $^2/_3$ eines $^1/_{10000}$ Atoms in Rechnung kommen. Es schliesst sich daran im Prinzip eine Bestimmung der Schwefelsäure auf jodometrischem Wege.

Wenn man eine $^1/_{10}$-Chlorbaryumlösung (mit 12·2 g Cl Ba, 2 HO im Liter) mit einem gleichen Volum $^1/_{10}$ einfach chromsaurem Kali (mit 9·735 g CrO_3, KO im Liter) vermischt, so zersetzen sie sich vollständig. Das Filtrat ist weder gelb gefärbt von Chromsäure, noch gibt es mit Chlorbaryum einen Niederschlag. Ist aber durch ein neutrales schwefelsaures Salz zuerst ein Theil Baryt ausgefällt, und kommt nun die Lösung eines gleichen Volums $^1/_{10}$ einfach chromsaures Kali hinzu, so wird nur ein Theil der Chromsäure als chromsaurer Baryt gefällt, und genau so viel Chromsäure in Lösung bleiben, als der vorhanden gewesenen Schwefelsäure äquivalent ist. Man hat alsdann eine Flüssigkeit, in welcher alle

Digitized by Google

Schwefelsäure verschwunden und eine äquivalente Menge Chromsäure vorhanden ist. Filtrirt man, so lässt sich im Filtrat die Chromsäure durch Jodkalium, und Salzsäure in Jod umsetzen, und dies mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron messen. Es greift aber auch derselbe Vorwurf Platz, der im vorigen Artikel gegen die Bestimmung der Chromsäure durch Jodkalium erhoben wurde.

Manganoxyde.

1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron = 0·0008 g freier Sauerstoff.
Bei Mn_3O_4 1 cbcm „ „ = 0·00825 g Manganmetall.
Bei Mn_3O_4 1 cbcm „ „ = 0·01065 g Manganoxydul.
Bei MnO_2 1 cbcm „ „ = 0·0435 g Manganhyperoxyd.

Das Mangan hat folgende Oxyde:

Manganoxydul . . .	MnO = 35·5
Manganoxyd	Mn_2O_3 = 79·0
Manganoxydoxydul . .	Mn_3O_4 = 114·5
Manganhyperoxyd . .	MnO_2 = 43·5.

Von diesen enthalten die drei letztgenannten je 1 Atom freien Sauerstoff in einem Atom Oxyd, und geben mit starker Salzsäure gekocht 1 Atom Chlor aus, während das Oxydul MnO mit Salzsäure kein Chlor gibt, sondern einfach Manganchlorür bildet. Es können demnach die drei letztgenannten Oxyde mittelst der Destillation mit Salzsäure auf ihren Gehalt an freiem Sauerstoff geprüft werden. Man bringt eine gewogene Menge der Verbindung in das Destillationskölbchen (Fig. 97, S. 251), setzt rauchende Salzsäure zu, und treibt das entwickelte Chlor durch starkes Kochen in eine vorgeschlagene Jodkaliumflüssigkeit, nach dem oben beschriebenen Verfahren. Man misst das ausgeschiedene Jod mit zehntelunterschwefligsaurem Natron, und multiplicirt die Cubikcentimeter mit 0·0008, um den freien Sauerstoff in Grammen zu erhalten.

Um das Manganmetall zu bestimmen, muss man eine Verbindung haben, in welcher der Sauerstoff ein bestimmtes Verhältniss zum Metall hat. Eine solche Verbindungsstufe ist in dem Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, gegeben, welche man durch heftiges Glühen aus jedem anderen Oxyde darstellen kann.

Man wäge also von dem zu untersuchenden Oxyde eine gleiche Menge wie oben ab, bringe sie in einen kleinen Platintiegel, und erhitze denselben so stark es die angeblasene Weingeist- oder Gasflamme leisten kann, also bis zur Weissgluth. Das erhaltene Oxyd, welches jetzt die Verbindung Mn_3O_4 enthält, bringe man mit Salzsäure in das Destillations-

Digitized by Google

kölbchen und treibe das Chlor in Jodkalium über und bestimme in gleicher Art das ausgeschiedene Jod. Da dies Oxyd 3 At. Metall enthält, so ist jeder Cubikcentimeter gleich dem zehntausendsten Theil von 3 At. Manganmetall oder = 0·00827 g Mn. Man erhält also hierdurch das Manganmetall. Aus beiden Zahlen kann man die Zusammensetzung der Verbindung genau berechnen. Zunächst legt man dem Manganmetall diejenige Menge Sauerstoff zu, die ihm als Oxydul zukommt, nach dem Verhältniss 27·5 : 8 = Mn : x. Vereinigt man beide Mengen Sauerstoff, so hat man Manganmetall und den ganzen Sauerstoffgehalt. Dividirt man diese Mengen durch ihre Atomgewichte, so werden die Quotienten ein einfaches Verhältniss zu einander haben, wenn die Verbindung eine einfache und bestimmte war. War dagegen ein Gemenge von Mn_2O_3 und MnO_2, vorhanden, wie die meisten natürlichen Braunsteine, so wendet man eine Berechnung an, wie sie im praktischen Theile unter Braunstein wird vorgetragen werden.

Das Manganoxydul aus der Destillation von Mn_3O_4 mit Salzsäure kann man auch direct mit der entsprechenden Zahl der Rubrik berechnen.

Diese Methode wird im praktischen Theil ausführlich beschrieben. Handelt es sich blos um den Gehalt an Mangan, so kann man das Oxyd glühen, und wenn es eisenfrei ist, mit Jodkalium und Salzsäure digeriren und bestimmen. Diese Methode ist besonders gegeignet kleine Mengen von Mangan aus Mineralanalysen statt zu wägen, genau auszumessen.

Kobalthyperoxyd[1]).

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Prc. Subst	1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
98. 2 At. Kobalt .	2 Co	58·98	0·59 g	0·0059 g
99. 2 At. Kobaltoxyd	2 Co O	74·98	0·75	0·0075
100. 1 At. Kobalthyperoxyd . .	Co_2O_3	82·98	0·83	0·0083

[1]) Die Gewohnheit der neueren Chemie Namen zu verändern, hat auch bei Kobalt und Nickel eine rechte Verwirrung veranlasst. Das unterste Oxyd, was mit Recht Kobaltoxyd genannt wurde, weil es mit Zinkoxyd, Kupferoxyd, ganz übereinstimmt,

Digitized by Google

Das Hyperoxyd, auch wohl Kobaltoxyd genannt, hat die Zusammensetzung Co_2O_3. Mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, zerfällt es in 2 At. Chlorür und 1 At. Chlor:

$$Co_2O_3 + 3\,ClH = 2\,CoCl + Cl + 3\,HO.$$

Es entspricht also 1 Atom frei gewordenes Chlor 2 Atomen Kobaltmetall oder Oxyd, oder 1 Atom einer Kobaltverbindung, welche 2 Co enthält. Man kann demnach die Zusammensetzung des Kobalthyperoxyds durch die Jodanalyse leicht bestimmen. Zur analytischen Bestimmung könnte man das Oxyd nach dem Glühen wägen. Die Titrirung hat keinen praktischen Werth, weil man das Oxyd erst ausscheiden muss, und es dann auch wägen kann.

Nickelhyperoxyd.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Prc. Subst.	1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
101. 2 At. Nickel .	2 Ni	59	0·59 g	0·0059 g
102. 2 At. Nickeloxyd	2 Ni O	75	0·75	0·0075
103. 1 At. Nickelhyperoxyd . .	Ni_2O_3	83	0·83	0·0083

Das Nickelhyperoxyd hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kobalthyperoxyd, und es gilt auch von seiner Zusammensetzung mit Salzsäure dasselbe, was vom Kobalthyperoxyd gesagt wurde. Man kann leichter die Zusammensetzung des Oxydes durch die Analyse feststellen, als sie zu seiner quantitativen Bestimmung verwenden. Denn hat man einmal

wurde als Oxydul bezeichnet, und das Hyperoxyd als Kobaltoxyd. Nun sind die Hyperoxyde eine besondere Klasse von Körpern, welche sich durch gemeinschaftliche Eigenschaften auszeichnen, dass sie schwarz sind, weder Säure noch Basis, dass sie mit Salzsäure Chlor geben, und es ist zweckmässig diese Qualitäten durch die Partikel Hyper zu bezeichnen, während jetzt Kobaltoxyd mit Kupferoxyd in einen Topf kommt, mit dem es keine Aehnlichkeit als die Farbe hat.

Digitized by Google

das Nickeloxyd so ausgeschieden, dass man es in Hyperoxyd verwandeln könnte, so lässt es sich leichter durch die Wage bestimmen.

Eine Bestimmung des Nickelhyperoxydes durch Einwirkung auf arsenige Säure nach Wicke[1]) bietet keine Vortheile dar, im Gegentheil hat sie den Nachtheil, dass die überschüssige arsenige Säure mit dem Nickeloxyd eine in alkalischer Lösung unlösliche Verbindung bildet, während die arsenige Säure nur in alkalischer Lösung gemessen werden kann. Es ist deshalb von allen Reductionsmitteln die arsenige Säure die am wenigsten passende, und unbedenklich dem Jodkalium mit Salzsäure nachzustellen.

Ceroxyd.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Prc. Subst.	1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
104. 3 At. Cer . .	$3\,CeO$	138	1·38 g	0·0138 g
105. 3 At. Ceroxydul	$3\,CeO$	162	1·62	0·0162
106. 1 At. Ceroxydoxydul	$CeO + Ce_2O_3 = Ce_3O_4$	170	170	0·0170

Wird Ceroxydul in Kali vertheilt und Chlorgas hineingeleitet, so verwandelt es sich in Oxydoxydul von der Formel Ce_3O_4. Wird dieses Oxyd mit starker Salzsäure gekocht, so löst es sich zu Cerchlorür, indem sich 1 Atom Chlor auf 1 At. Ceroxydoxydul entwickelt. Da aber dieses Oxyd 3 At. Cer enthält, so sind für 1 At. Chlor 3 At. Cer in Ansatz zu bringen. Ist das Oxyduloxyd in irgend einer anderen Cerverbindung entstanden, welche nur 1 At. Cer enthält, so sind auch hier 3 At. Cer in Berechnung zu bringen.

Das Atomgewicht des Cers ist in Bunsen's[2]) Laboratorium bestimmt worden; die erhaltene Zahl weicht sehr bedeutend von der früher angenommenen ab. Während sie früher zu 58·216 (H = 1) angenommen wurde, ist sie nun zu $\frac{575{\cdot}8}{12{\cdot}5} = 46$ festgestellt worden.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 8, 86; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 424.

[2]) Liebig's Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 45.

Digitized by Google

Wenn man oxalsaures Ceroxydul bei Luftzutritt in einem Platintiegel glüht, so bleibt nicht Oxyd, sondern Oxydoxydul zurück, welches weiss ist und einen kaum bemerkbaren Stich in das rein Zitronengelbe hat, das nur bei Tageslicht bemerkbar ist. Erhitzt färbt sich dieses Oxyd tief orangeroth und nimmt nach dem Erkalten wieder unverändert seine ursprüngliche Farbe an. Das durch Glühen erhaltene Oxydoxydul wird von Salzsäure und Salpetersäure selbst beim Kochen wenig angegriffen. Dagegen wird es von Jodwasserstoffsäure unter Jodausscheidung leicht zersetzt. Man kann sich deshalb zu seiner Analyse, so wie auch des durch Chlorgas erzeugten, des Digestionsverfahrens mit Jodkalium und Salzsäure bedienen.

Salpetersäure.

1 cbcm $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0·0018 g NO_5.
„ „ „ = 0·00283 „ NO_5,NaO.
„ „ „ = 0·00337 „ NO_5,KO.

Nachdem die Bestimmung des Eisenoxydes durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron gegeben war, lag es sehr nahe, die Salpetersäure durch das von ihr gebildete Eisenoxyd zu bestimmen. Es entstand dadurch eine directe Bestimmung, während die Methode von Pelouze nur eine Restbestimmung war, welche bei kleinen Mengen unsicher wurde.

Die Salpetersäure, NO_5, wird von Eisenoxydul in der Art zersetzt, dass 3 At. Sauerstoff an 6 At. Eisenoxydul treten und damit 6 At. Eisenoxyd bilden, während 1 At. Salpetergas, NO_2, entweicht. Zur Zersetzung von 1 At. Salpetersäure gehören also 6 At. eines Eisenoxydulsalzes, weil die Salpetersäure 3 At. Sauerstoff abgibt und das Eisenoxydul nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt. Als Eisenoxydulsalz dient am besten das bereits bekannte schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, und es würden für 1 At. Kalisalpeter (= 101·11) $6 \times 196 = 1176$ Gewichtstheile dieses Salzes nöthig sein. Dies beträgt die 11·63fache Menge des Kalisalpeters, also im höchsten Falle die 12fache Menge. Da ein Ueberschuss des Eisenoxydulsalzes vorhanden sein muss, dieser aber das Wegkochen des Salpetergases erschwert, so hat man diesen Ueberschuss in allen Fällen möglichst klein zu nehmen. Die Zersetzung muss wegen des nachher anzuwendenden Jodkaliums mit Salzsäure bewirkt werden, während man bei der Rückmessung mit Chamäleon nach Pelouze besser Schwefelsäure anwandte.

Digitized by Google

Die Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Das abgewogene zu prüfende salpetersaure Salz bringe man in eine kleine Kochflasche (Fig. 108) von 100 bis 150 cbcm Inhalt, welche mit einem Kautschukventil versehen ist. In den einmal durchbohrten Stopfen von Kautschuk setzt man eine nicht unter 6 mm weite Glasröhre, die unten schief abgeschliffen ist, und am äusseren Ende mit einem Kautschukrohr von etwa 50 mm Länge versehen ist. Diese Röhre ist oben mit einem massiven Glasstabe geschlossen; sie muss wenigstens eine Wandstärke von 3 mm haben. In den mittleren Theil macht man mit einem scharfen und mit Speichel befeuchteten Messer einen Längsschnitt von 7 bis 8 mm Länge, indem man die Röhre über den Finger legt und nun die eine Seite der Wand durchschneidet. Es bildet dieser Schnitt ein sehr gut schliessendes Ventil, indem er Dämpfe von innen nach aussen entweichen lässt, dagegen keine Luft eindringen lässt, weil sich die beiden Schnittflächen fest aufeinander drücken. Es muss auch die Röhre deshalb so dick von Wand sein, damit sie den Druck der Atmosphäre tragen kann, ohne selbst platt gedrückt zu werden. Es eignet sich dazu das schwarze Kautschuk nicht gut, weil es auf der Schnittfläche wieder so stark adhärirt, dass sich der Schnitt schliesst, wodurch nachher ein Platzen der Kochflasche eintreten kann. Das vulkanisirte Kautschuk dient besser zu diesem Zwecke, und in jedem Falle untersucht man vor dem Gebrauche den Schnitt, ob er noch offen ist.

Fig. 108.

Flasche mit Kautschukventil.

Nachdem die Substanz, die genügende Menge Eisenoxydulsalz, einige Magnesitstücke und eine bedeutende Menge Salzsäure in der Flasche ist, beginnt man mit der Zersetzung auf einer kleinen Flamme. Beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit grünlich braun, und unter heftigem Kochen treibt man das Stickoxydgas vollständig aus, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit die rein gelbe Farbe des Eisenchlorids ohne Stich ins Grüne angenommen hat. Man lässt im Allgemeinen etwa die Hälfte der Salzsäure wegkochen. Nachdem man die Flamme entfernt hat, dauert das Kochen noch eine Zeit lang fort, und wird durch Einsetzen der Flasche in kaltes Wasser noch einmal wegen des Vacuums sehr stürmisch. Nach einigem Abkühlen entfernt man den Stopfen mit Gewalt und wirft eine entsprechende Menge Jodkalium in die Flasche, und bedeckt die Flasche mit einem Glastrichter, welcher unten zugeszhmolzen ist und mit kaltem Wasser gefüllt ist, um Verdunstung von Jod zu verhindern. Das Ganze lässt man einige Zeit

Digitized by Google

warm stehen, um die Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Jodwasserstoff zu vollenden. Nach vollständigem Erkalten hebt man den Trichter ab, spritzt seine Spitze ab, fügt Stärkelösung hinzu, und titrirt das freie Jod mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron auf farblos. Nachdem dies eingetreten, lässt man noch eine Zeit lang in gelinder Wärme stehen, um zu sehen, ob die blaue Farbe zurückkehrt, und nimmt sie mit einigen Tropfen der Maassflüssigkeit wieder weg.

Sehr gut gelingt die Bestimmung der Salpetersäure, wenn man die Zersetzung mit Salzsäure und Eisendoppelsalz in einem Kochkölbchen vornimmt, durch welches man einen Strom kohlensaures Gas durchgehen lässt. Die Vertreibung des Stickoxydgases geschieht dadurch viel leichter als durch blosses Kochen. Man lässt die Flüssigkeit im kohlensauren Gasstrom erkalten, bringt sie dann in eine Stöpselflasche (Fig. 109), in welcher man sie unter Verschluss mit dem Jodkalium digeriren kann. Auch diese Flasche füllt man rasch mit Kohlensäure, indem man den Hahn des Entwicklungsapparates weit öffnet, dann die Röhre herauszieht und den Stopfen aufsetzt. Ein Vorzug dieser Methode besteht darin, dass man die grüne Färbung des Eisenoxydulsalzes sicht und dadurch von der Gegenwart der Salpetersäure überzeugt sein kann.

Fig. 109.

Da die Salpetersäure 3 At. Sauerstoff abgibt, die Lösung des unterschwefligsauren Natrons aber auf 1 At. Jod gestellt ist, so hat 1 cbcm dieser Flüssigkeit nur den Werth von $^1/_3$ eines $^1/_{10000}$ Atoms Salpetersäure, ist also $= \frac{0{\cdot}0054}{3}$ $= 0{\cdot}0018$ g NO_5 und ebenso, wenn man das salpetersaure Salz selbst berechnen will, $^1/_{30000}$ Atom des salpetersauren Salzes.

Es wurden 0·390 g Kalisalpeter mit Eisenvitriol und Salzsäure gekocht und mit Jodkalium zersetzt und dann zuletzt mit 117·3 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron entfärbt. Das Atomgewicht des Kalisalpeters zu 101·11 macht 1 cbcm der Flüssigkeit $= \frac{101{\cdot}11}{30\,000} = 0{\cdot}00337$ g Kalisalpeter, und diese mit 117·3 multiplicirt geben **0·395** g Kalisalpeter statt **0·390** g.

Ebenso erforderten 0·270 g Kalisalpeter 80·4 cbcm der Maassflüssigkeit, und diese Menge entspricht $80{\cdot}4 \times 0{\cdot}00337 = 0{\cdot}270948$ g Kalisalpeter.

0·5 g salpetersaurer Baryt enthalten nach der Formel 0·206 g Salpetersäure. Es wurden 111·6 cbcm S_2O_2, Na O + aq. verbraucht. Diese entsprechen $111{\cdot}6 \times 0{\cdot}0018 = 0{\cdot}20088$ g Salpetersäure.

Diese Resultate sind sehr befriedigend und haben den Vorzug, directe Messungen und keine Restbestimmungen zu sein.

Digitized by Google

Es liesse sich auch das Eisenoxyd als Maass der Salpetersäure nach der oben (S. 295) beschriebenen Methode durch Zinnchlorür und Jodlösung bestimmen. Allein die Unbeständigkeit des Zinnchlorürs und dass vor jeder Analyse eine Titerstellung desselben auf Eisenchlorid und auf die Jodlösung vorausgehen muss, wird dieser Methode immer im Wege stehen.

Salpetrigsaure Verbindungen in natürlichen Wässern.

Schönbein[1]) hat auf die grosse Verbreitung salpetrigsaurer Salze in der Natur aufmerksam gemacht, und Lersch[2]) hat dieselben in den Burtscheider Thermalwässern aufgefunden. Er wandte zur Nachweisung Jodkaliumkleister und verdünnte Schwefelsäure an, nachdem er sich auf das Sorgfältigste von der Reinheit der Reagentien versichert hatte. Trotzdem scheint diese Methode nicht richtig gegriffen zu sein, weil, wenn auch alle Reagentien vollkommen rein sind, dennoch die blaue Farbe der Jodstärke hervortreten kann. Der Grund liegt in der Schwefelsäure selbst. Es ist bekannt, dass Bunsen die Verdünnung der schwefligen Säure auf $^4/_{100}$ Procent treiben musste, wenn nicht rückwärts aus der gebildeten Schwefelsäure und dem Jodkalium schweflige Säure und freies Jod entstehen sollte. Man braucht nur reines Jodkalium und Stärkelösung in ziemlicher Verdünnung zu mischen und dann einige Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen, so tritt sogleich starke Bläuung auf. Es ist nun nirgendwo im obigen Falle gesagt, dass die Verdünnung bis auf $^4/_{100}$ Procent gebracht worden sei, und ohne diese Vorsicht sind alle Resultate zweifelhaft. Es durfte unbedingt keine Schwefelsäure, sondern nur Salzsäure oder vielleicht Phosphorsäure angewendet werden. Reiner Salpeter, Jodkalium und Stärke geben mit Salzsäure keine Färbung, wohl aber mit Schwefelsäure. Zur vergleichsweisen Bestimmung der salpetrigen Säure würde man reines Jodkalium, welches mit Salzsäure und Stärke allein keine Reaction zeigt, zufügen, so dass es in jedem Falle im Ueberschuss vorhanden wäre, dann Salzsäure und Stärke und die entstandene Bläuung durch $^1/_{100}$-unterschwefligsaures Natron messen. Der Zersetzungsvorgang ist nicht ganz ermittelt, aber offenbar muss die salpetrige Säure Sauerstoff abgeben. Bei der Einwirkung von Chromsäure und übermangansaurem Kali wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt, es findet also der umgekehrte Vorgang statt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 74, 227.

[2]) Die Burtscheider Thermen; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 244.

Digitized by Google

Traubenzucker.

Der Traubenzucker hat in alkalischer Lösung eine reducirende Kraft, wie schon aus seiner Anwendung zur Versilberung bekannt ist. Alle seine Bestimmungsmethoden gründen sich auf die Anwendung eines Körpers, welcher Sauerstoff abgeben kann. In der Fehling'schen Methode wird Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, und das Verschwinden der blauen Farbe der alkalischen Kupferlösung ist das Zeichen der beendigten Operation.

Von anderen Körpern mögen noch die folgenden erwähnt werden.

1) Chamäleon in alkalischer Lösung wird reducirt, da aber andere organische Körper dasselbe thun, so lässt sich darauf keine Bestimmung gründen.
2) Chromsaures Kali mit Kali wird braun unter Bildung von Chromoxyd. In saurer Lösung wirkt es nicht.

   Man hat kein deutliches Zeichen der beendigten Reduction, welche überhaupt langsam und nur durch Kochen vor sich geht.
3) Weinsaure alkalische Eisenoxydlösung enthält nachher Oxydul, wenn man ansäuert und mit Chamäleon prüft. Die Flüssigkeit wird dunkel von Farbe, allein es tritt kein deutliches Zeichen der fortschreitenden oder beendigten Operation ein.
4) Kaliumeisencyanid.

Dieser letztgenannte Körper ist von Gentele (Dingler's polyt. Journ. Bd. 152, S. 68 und 130) zur Bestimmung des Traubenzuckers und indirect des Rohrzuckers vorgeschlagen und mit analytischen Belegen unterstützt worden. Er fand, dass 1 g Rohrzucker, durch Erwärmen mit Salzsäure in Traubenzucker übergeführt, 10·980 g Kaliumeisencyanid zu reduciren im Stande ist. Er lässt deshalb eine Flüssigkeit bereiten, die in 100 cbcm 10·980 g Kaliumeisencyanid und $5^1/_2$ g Kalihydrat enthält, von welcher Flüssigkeit jeder Cubikcentimeter 0·01 Traubenzucker anzeigt. Giesst man von dieser Flüssigkeit eine kleine Menge in eine Lösung von Traubenzucker, welche auf 60° C. erwärmt ist, und schüttelt dann um, so verschwindet die gelbe Färbung nach einiger Zeit, bei 80° C. fast augenblicklich. Wenn die gelbe Färbung, die durch Reduction in das sehr wenig gefärbte Blutlaugensalz übergeht und anfänglich ganz unsichtbar ist, nicht mehr verschwindet, so ist die Operation beendigt.

Das Kaliumeisencyanid hat die Eigenschaft, in sehr verdünnter Lösung lebhaft gelb zu färben, in koncentrirter Lösung aber nicht merklich tiefere Färbung hervorzurufen. Löst man es in einer Porzellanschale mit Hülfe von Wärme auf, so bemerkt man niemals, dass am Boden eine tiefer gefärbte Flüssigkeitsschichte sich bildet.

Digitized by Google

Bei der Prüfung dieser Methode kam es zunächst darauf an, die Deutlichkeit des Zeichens zu konstatiren. Man kann im vorliegenden Falle damit zufrieden sein, indem man nach einiger Uebung darüber ziemlich sicher ist, ob die Färbung von nicht zerstörtem Cyanid- oder von dem neugebildeten Blutlaugensalz herrührt.

Die zweite Bedingung ist die, dass die Zahlen bei gleichen Verhältnissen gleich, bei ungleichen proportional seien. Zu diesem Zwecke wurde eine einprocentige Stärkezuckerlösung aus reinem, trocknen Stärkezucker, den ich der Gefälligkeit des Herrn Anthon in Prag verdankte, angefertigt, und andererseits eine Kaliumeisencyanidlösung von 100 g auf das Liter.

20 cbcm Zuckerlösung = 0·2 Zucker mit Aetzkali versetzt und dann nach Zusatz von Kaliumeisencyanidlösung in einer Porzellanschale bis zum Entfärben erwärmt, erforderten bei fortschreitendem Zusatze des Reagenz 16 cbcm Kaliumeisencyanid = 1·6 g Salz, woraus 1 g Stärkezucker = 8 g Kaliumeisencyanid.

40 cbcm Zuckerlösung = 0·4 g Zucker waren = 35·4 cbcm = 3·54 g Kaliumeisencyanid.

1 g Stärkezucker = 8·85 g Kaliumeisencyanid.

Es wurden nun umgekehrt 5 g Kaliumeisencyanid in verdünntem Aetzkali gelöst und Zuckerlösung bis zu Entfärbung zugegeben. Es wurden verbraucht 38 cbcm = 0·38 g Zucker.

1 g Stärkezucker	=	13·15 g	Kaliumeisencyanid
5 „ Kaliumeisencyanid	=	36 cbcm	=	13·8 „	„
5 „ „	=	35·4 „	=	14·1 „	„
5 „ „	=	32·8 „	=	15·2 „	„
5 „ „ mit					
starkem Aetzkali	=	27·6 „	=	18·1 „	„

0·5 g Stärkezucker wurden in verdünntem Aetzkali gelöst, dann etwas Kaliumeisencyanidlösung zugesetzt und bis zur Entfärbung erwärmt. Nun wurde immer in kleinen Mengen zugesetzt, um die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Gegen Ende geht die Entfärbung immer langsamer vor sich, und bei einem Zusatze von 50·2 cbcm = 5·02 g blieb die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt. Danach wäre

1 g Stärkezucker = 10·04 g Kaliumeisencyanid.

Man ersieht aus obigen Resultaten, dass die Verhältnisse zwischen Stärkezucker und dem Kaliumeisencyanid keine feste unwandelbare sind, dass bei umgekehrter Behandlung auch ganz andere Zahlen erhalten werden. Dies ist allerdings bei der Fehling'schen Methode auch etwas der Fall, und es scheint die Gentele'sche Methode wenigstens hierin keinen Vorzug zu besitzen.

Wenn aber die zu untersuchenden Flüssigkeiten gefärbt sind, so werden sie meistens durch dir Wirkung des freien Alkali noch tiefer gefärbt, und in diesem Falle ist es unmöglich, das Ende der Erscheinung

Digitized by Google

wahrzunehmen. So z. B. war die Zuckerbestimmung in einem Malzextract geradezu unmöglich, während sich nach der Kupfermethode ganz leicht der Gehalt an Zucker ermitteln liess.

Selensäure, Mangansäure, Eisensäure. Bleihyperoxyd, Silberhyperoxyd, Vanadinsäure u. a.

Alle diese Stoffe und andere ähnlich zusammengesetzte, wenn sie mit Salzsäure Chlor entwickeln, können entweder durch die Destillation mit Salzsäure, oder durch die Digestion mit Jodkalium und Salzsäure bestimmt werden. Es kann wenigstens ihre Zusammensetzung genau ermittelt werden. Zu der Berechnung gibt immer die Zersetzungsformel den Anhaltepunkt. Es sind für jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-untersehwefligsaures Natron so viele zehntausendstel Atome des mit dem Sauerstoff verbundenen Körpers zu berechnen, als in der Substanz auf 1 Atom entwickeltes Chlor Atome dieses Körpers enthalten sind.

Ueberjodsäure (JO_7).

1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron = 0·00229 *g* Ueberjodsäure,
1 „ „ „ „ = 0·003465 *g* überjodsaures Kali.

Die Ueberjodsäure wird durch Jodkalium und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt:

$$JO_7 + 7\,KJ = 7\,KO + 8\,J.$$

Es scheiden sich also auf 1 At. Ueberjodsäure 8 At. Jod aus, und es müssen deshalb bei der Berechnung auch die Atomgewichte durch 8 dividirt werden, da unsere Flüssigkeiten auf 1 At. Sauerstoff oder freies Jod gestellt sind.

Die Ueberjodsäure ($JO_7 = 183$) wird also für 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron mit $^1/_{10000}$ von $^{183}/_8$ oder mit 0·00229 *g* berechnet und das überjodsaure Kali ($JO_7, 2\,KO = 277{\cdot}22$) kommt mit 0·003465 *g* für jeden Cubikcentimeter Zehntelflüssigkeit in Ansatz.

Digitized by Google

0·1 g überjodsaures Kali wurde in einer Digerirflasche (S. 253) mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure versetzt. Vor dem Zusatz von Salzsäure war keine Wechselwirkung zu sehen. Die Flüssigkeit wurde tief braun, und erforderte, nach einiger Zeit gemessen, 29·1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron, und diese × 0·003465 geben 0·10083 g überjodsaures Kali statt 0·1 g.

Ohne Zweifel wird Ueberbromsäure in gleicher Weise zersetzt, doch habe ich den Versuch nicht angestellt.

Jodometrische Säuremessung.

Wenn man 1 At. jodsaures Kali und 5 At. Jodkalium zusammen auflöst, so erhält man eine Flüssigkeit von der grössten Empfindlichkeit gegen Säuren. Selbst die schwächsten Säuren, welche Jodkalium für sich nicht zersetzen, wirken in dieser Kombination jodausscheidend, weil die Verwandtschaft des Sauerstoffs in der Jodsäure zu dem Kalium im Jodkalium sehr leicht das Uebergewicht erlangt, sobald das zu bildende Kali durch irgend eine Säure selbst beschäftigt wird.

$$\text{Aus } JO_5KO + 5\,JK + 6 \text{ Acid entsteht } 6\,J + 6\,KO \text{ Acid.}$$

Essigsäure, Ameisensäure, selbst nach einiger Zeit Kohlensäure treibt unter diesen Bedingungen 6 At. Jod aus, und da auch 6 At. Säure gesättigt werden, so ist das ausgeschiedene Jod das Aequivalent der frei gewesenen und nun gebundenen Säure. Mengt man die obige Mischung mit Stärkelösung, so findet nicht die geringste Reaction statt, kömmt aber dazu die kleinste Menge Säure, etwa dass man einen Glasstab in verdünnten Essig taucht und abschleudert und eintaucht, so wird die ganze Flüssigkeit blau.

Das ausgeschiedene Jod kann man mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron messen, und man erhält bei dieser acidimetrischen Operation die Schärfe der Jodmessung. Pipettirt man $^1/_{10}$-Oxalsäure in das Gemenge, so braucht man ganz genau dieselbe Menge $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron, weshalb es nicht nothwendig ist, noch Zahlen anzuführen. Leitet man kohlensaures Gas in obiges Gemenge der Jodsalze mit Stärke, so bemerkt man im ersten Augenblick wenig Veränderung, nach kurzer Zeit ist aber das Gemenge ganz blau durch ausgeschiedenes Jod. Man kann auch die Natur eines Salzes durch diese Reaction leicht ermitteln. So gibt z. B. zweifach chromsaures Kali damit keine Spur von Bläuung, ein Beweis, dass dieses Salz kein saures ist.

Digitized by Google

Ich habe nicht die Absicht das Prinzip zur Acidimetrie vorzuschlagen oder zu empfehlen, wozu neben dem Barytwasser keine Veranlassung vorliegt.

Karbolsäure.

(Phenol, Phenylsäure.)

$C_{12}H_6O_2 = 94.$

Karbolsäure wird durch überschüssiges Brom in Tribromphenol umgesetzt:

$$C_{12}H_6O_2 + 6\,Br = C_{12}H_3Br_3O_2 + 3\,BrH.$$

Landolt[1]) hat dies Verhalten zur Entdeckung kleiner Mengen Phenol benutzt und zur Gewichtsanalyse vorgeschlagen und angewendet. Das Tribromphenol ist farblos, in Wasser und neutralen Flüssigkeiten fast unlöslich.

Koppeschaar[2]) hat diese Thatsache zu einer maassanalytischen Bestimmung verwendet, indem er mit einer gemessenen und überschüssigen Menge Bromwasser fällt, und den Rest des Broms durch Jodkalium und $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron zurück misst. Da aber Bromwasser durch Umgiessen immer Bromdämpfe verliert, so hat er nascirendes Brom in Anwendung gebracht, welches aus einem Salzgemenge von 5 At. Bromkalium und 1 At. bromsaurem Kali besteht. Dasselbe wird erhalten, wenn man reines Aetzkali mit Brom versetzt bis zur leichten Färbung und die Flüssigkeit zur Trockne abdampft. Es wird dann eine gewogene jedenfalls überschüssige Menge dieses Salzgemisches in der phenolhaltigen Flüssigkeit aufgelöst, und durch Zusatz von Salzsäure das Brom entwickelt, und Jodkaliumlösung zugefügt, wodurch Jod statt Brom in Freiheit gesetzt wird. Durch Rückmessen des freien Jods resp. Broms erfährt man das gebundene Brom, und da auf 1 At. Karbolsäure 3 At. Brom gebunden, also auch gemessen werden, so muss 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron mit $^1/_3$ von $^1/_{10000}$ des Atomgewichtes in Ansatz gebracht werden, also 1 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron ist $= 0{\cdot}00313$ g Karbolsäure oder Phenol. Die Bestimmung hat einen praktischen Werth bei Ankauf oder Verarbeitung roher Kreosotöle, worin noch andere Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Bis jetzt schied man diese Stoffe durch Schütteln mit Aetzkali ab, worin Karbolsäure

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. IV, 770.

[2]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 233.

Digitized by Google

löslich ist. Die nicht sauren Oele schwimmen oben auf und werden in einem zylindrischen Gefässe nach der Höhe ihrer Schicht gemessen; also auch eine Maassanalyse. Es dürfen natürlich keine anderen Stoffe vorhanden sein, welche Brom aufnehmen oder binden.

Alkaloïde.

Nach einer Beobachtung von Prof. Rudolph Wagner werden die Alkaloïde durch eine Lösung von Jod in Jodkalium vollständig gefällt. Der braungelbe, oft harzig zusammenklebende Niederschlag enthält das Jod im freien Zustande, nicht Wasserstoff vertretend, da es mit Stärkelösung die blaue Färbung erzeugt. Gleichwohl lässt sich das Jod nicht in dem Niederschlage durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmen, da wegen der Schwerlöslichkeit des Niederschlags die Bindung des Jods sehr lange dauert, oder gar nicht vollendet werden kann. Aus diesem Grunde musste die Bestimmung in eine Restanalyse verwandelt werden. Nach Wagner werden Strychnin, Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin, Anilin, Veratrin, Aconitin, Brucin, Atropin, Berberin gefällt, dagegen nicht Caffeïn, Theobromin, Piperin, Harnstoff.

Die genannten Basen sollen das Jod aus der Lösung so vollständig fällen, dass in dem Filtrat durch Stärkelösung kein Jod mehr angezeigt wird.

Der Niederschlag soll das Jod in konstanter Menge enthalten, was allerdings der Angelpunkt der ganzen Methode wäre.

Das allgemeine Verfahren besteht darin, dass man die Lösung des Alkaloïds mit Zehntel-Jodlösung fällt, bis die überstehende Flüssigkeit nach der Abklärung eine deutliche gelbe Farbe von überschüssigem Jod zeigt. Man filtrirt bedeckt, setzt dem Filtrat Stärkelösung zu, und bestimmt das freie Jod mit zehntelunterschwefligsaurem Natron. Vorläufig musste man den Titer mit gewogenen Mengen der reinen Substanz nehmen.

Die mitgetheilten Beläge genügen noch nicht, um die Methode vollkommen zu begründen, insbesondere ist der Umstand nicht untersucht, ob freie Säure oder Mineralsäure das Resultat nicht ändern.

Um vorläufig die Konstanz der Resultate zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt:

1) 0·1 g Strychnin in Salzsäure gelöst und nach der Vorschrift behandelt, erhielt 6·867 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung (durch Korrection berechnet) und dagegen 0·79 cbcm $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron; also 0·1 g Strychnin = 6·077 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung.
2) 0·1 g Strychnin ebenso behandelt, erhielt 9·472 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung und 2·368 cbcm unterschwefligsaures Natron; also 0·1 g Strychnin = 7·104 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung.

Digitized by Google

3) 0·2 g Strychnin in Essigsäure gelöst, erhielten 15·51 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung und 3·651 cbcm unterschwefligsaures Natron; danach 0·1 g Strychnin = 5·929 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung.

Danach wäre der Gehalt des Jodstrychnins an Jod nicht so konstant, als es die jodometrische Analyse erfordert.

Die Filtrate vom Jodstrychnin gaben mit Ammoniak keine Fällung, enthielten also kein Strychnin mehr. In einem neutralen Strychninsalz bringt der erste Tropfen Jodlösung eine Fällung hervor; enthält die Lösung aber freie Salzsäure, so löst sich der Niederschlag von mehreren Tropfen Jodlösung wieder auf.

Man wird deshalb von dem Entdecker erwarten können, dass er die Methode nach allen Richtungen hin ausarbeite und sicher stelle.

Digitized by Google

Sechster Abschnitt.

Arsenigsaures Natron oder Kali gegen Chlor, Brom, Jod.

(Chlorometrie.)

Die arsenige Säure ($AsO_3 = 99$) hat eine sehr schwache Verwandtschaft zu Sauerstoff, Chlor, Jod. In reiner Lösung und bei vorwaltenden Säuren oder Alkalien nimmt sie keinen Sauerstoff auf; in saurer Lösung wird sie von Chlor, Brom und Jod nur theilweise in Arsensäure übergeführt, dagegen in alkalischer Lösung wird sie von diesen Haloïden leicht und vollständig in Arsensäure verwandelt. Darauf beruht die Anwendbarkeit der arsenigen Säure als chlorometrisches Mittel, dass sie in alkalischer Lösung gegen Sauerstoff ganz unempfindlich ist, dagegen von den Haloïden in Arsensäure verwandelt wird:

$$AsO_3, NaO + 2\,Cl + 2\,NaO = AsO_5, NaO + 2\,ClNa.$$

An Stelle des Natrons kann Kali stehen, und an Stelle des Chlors auch Brom und Jod. Umgekehrt wird Arsensäure in saurer Lösung von Jodwasserstoffsäure theilweise in arsenige Säure und freies Jod, von Salzsäure weit weniger in arsenige Säure und Chlor umgesetzt:

$$AsO_5 + 2\,JH = AsO_3 + 2\,J + 2\,HO.$$

Im ersten Falle wird die schwache Affinität der arsenigen Säure durch zwei andere Affinitäten unterstützt, nämlich 1) durch die Affinität des Chlors zu Natrium, welche Sauerstoff in Freiheit setzt, und 2) durch die Affinität des Alkalis zu der sich bildenden Arsensäure, wodurch die arsenige Säure veranlasst wird, den vom Natron ausgeschiedenen Sauerstoff aufzunehmen; keine von diesen Beziehungen würde allein die Zersetzung bewirken können, aber beide vereinigt bringen die Veränderung zu Stande. Da nun das Ende der Erscheinung immer an dem Eintreten

Digitized by Google

der blauen Farbe der Jodstärke erkannt wird, so müssen die Alkalien im doppelt kohlensauren Zustande sein, damit sie nicht selbst auf die Jodstärke wirken. Die Einwirkung der Alkalihydrate auf die Verwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure ist zwar im reinen kohlensäurefreien Zustande stärker und rascher, aber auch noch im doppelt kohlensauren Zustande kräftig genug, um dem Zwecke zu entsprechen.

Es ist nur zu bemerken, dass Chlor viel rascher und kräftiger wirkt als Jod, wie das aus seiner chemischen Natur einleuchtend ist, da es aus allen salzartigen Verbindungen das Jod austreibt. Dagegen darf man Chlor nicht mit Stärkelösung zusammenbringen, weil es diese angreift, was Jod nicht thut.

Tröpfelt man eine Jodlösung in das basisch arsenigsaure Kali oder Natron, die mit Kochsalzstärkelösung versetzt ist, so erscheint an der Einfallstelle die blaue Farbe der Jodstärke, verschwindet aber durch Umschütteln anfangs rasch, später aber immer langsamer, so dass das Ende der Erscheinung, nämlich das Stehenbleiben der blauen Farbe, spät und unsicher eintritt, wenn nicht das kohlensaure Alkali sehr stark vorwaltet. Ich fand erst jetzt, dass arsenigsaures Kali kräftiger und rascher wirkt als das entsprechende Natronsalz, dass aber das anderthalb kohlensaure Ammoniak beide merklich übertrifft, und der Analyse eine Schärfe gibt, wie sie das unterschwefligsaure Natron gegen Jod besitzt. Ich hatte zuerst die Methode mit arsenigsaurem Natron in grosser Allgemeinheit empfohlen, bin aber später wegen dieses langsamen Verlaufes der Zersetzung davon abgekommen, und habe dem arsenigsauren Natron nur mehr die eigentliche Chlorometrie, wie sie von Penot[1]) empfohlen wurde, übrig gelassen. Nachdem ich jetzt die ausserordentliche Wirkung des kohlensauren Ammoniaks beobachtet, habe ich von Neuem die Methode für fast alle Fälle, wobei das unterschwefligsaure Natron angewendet wurde, geprüft und anwendbar gefunden. Die Erscheinung ist in Bestimmtheit und Kürze der Entscheidung dem unterschwefligsauren Natron gleich, und würde dadurch allein keinen Vorzug verdienen, jedoch die Titerbeständigkeit des arsenigsauren Kalis ist eine absolute, während das zehntelunterschwefligsaure Natron nach längerem Stehen nicht mehr zuverlässig ist.

Es ist für ein Laboratorium unschätzbar, wenn man eine titrirte Flüssigkeit ohne Weiteres gebrauchen kann, während man bei nicht haltbaren jedesmal neue Flüssigkeit bereiten oder den Titer stellen muss.

---

[1]) Bulletin de la Société industr. de Mulhouse 1852, Nr. 118; Dingl. polyt. Journal 127, 134 und 129, 286.

Digitized by Google

Bereitung der Maassflüssigkeiten.

Wir haben zwei Maassflüssigkeiten:

1. Zehntel-arsenigsaures Kali.
2. Zehntel-Jodlösung, dieselbe wie im vorigen Abschnitt (S. 245).

Zunächst muss man reine arsenige Säure haben. Dieselbe ist in ganzen, zuweilen noch glasigen, Stücken leicht aus dem Handel zu beziehen. Die Haltbarkeit der Arsenlösung ist nur dadurch möglich, wenn keine Spur einer Schwefelverbindung darin enthalten ist. Es ist mehrmal der Fall vorgekommen, dass eine richtig bereitete Arsenlösung nach längerer Zeit verdorben war und Arsensäure enthielt. In diesem Falle gibt sie mit Silberlösung einen braunen Niederschlag, während die arsenigsauren Salze nur einen canariengelben geben. Ein besonderer Fall, wo eine vier Jahre unverändert gebliebene Lösung durch Zusatz einer neuen frisch bereiteten in kurzer Zeit verdorben war, gab Veranlassung die Ursache zu entdecken. Die zuletzt verwendete arsenige Säure gab sublimirt erst einen rothen Anflug von Schwefelarsen. Dieses ist flüchtiger als die Säure und steigt zuerst auf. Kommt Schwefelarsen in alkalische Lösung, so entsteht ein Schwefelsalz, welches Sauerstoff anzieht nnd dann die arsenige Säure ansteckt. Es wurde der Versuch gemacht reinen Arsenlösungen kleine Mengen von Schwefelkalium und schwefligsaurem Alkali zuzusetzen, und nun zeigten sich die Flüssigkeiten sehr bald arsensäurehaltig und verdorben.

Man prüft reine arsenige Säure auf einen Schwefelgehalt, indem man sie in einer Porzellanschale, auf die eine andere passende umgekehrt gestürzt ist, stark erhitzt, bis Sublimation anfängt, und dann erkalten lässt. Ist der erste Anflug weiss, so ist die Säure frei von Realgar und Operment, im anderen Falle setzt man die Sublimation unter einem Glaskasten fort, bis die rothe Schicht mit einer weissen bedeckt ist, wechselt dann die erste Schale gegen eine bereit gehaltene frische und setzt die Sublimation fort. Auch lässt sich die Reindarstellung in einem Kolben, der im Sandbade sitzt, vornehmen. Dass man sich gegen Dämpfe und beim Ausnehmen gegen Staub zu hüten habe, bedarf wohl kaum gesagt zu werden.

In gleicher Weise müssen die Alkalien frei von Schwefelverbindungen sein, was aber jedesmal der Fall ist, wenn sie als Bicarbonate zur Anwendung kommen.

Das Atomgewicht des Arsens ist 75, dazu kommen 3 At. Sauerstoff mit 24, so dass die arsenige Säure das Atomgewicht 99 hat. Da diese aber, um in Arsensäure überzugehen, 2 At. Sauerstoff aufnehmen, so muss für 1 At. Sauerstoff die Hälfte oder 49·5 zu einer normalen Lösung

Digitized by Google

genommen werden. Bei der grossen Schärfe der Jodreaction ist aber eine Zehntel-Lösung vorzuziehen, also 4·95 g reiner arseniger Säure. Diese werden im fein geriebenen Zustande genau abgewogen, in eine kleinere Kochflasche mit 5 bis 10 g doppelt kohlensauren Kalis und etwa 200 cbcm Wasser gebracht und längere Zeit unter öfterem Umschütteln digerirt, bis sich der grösste Theil gelöst hat. Die klare Flüssigkeit wird in die Literflasche abgegossen und der Rest mit Zusatz von kleinen Mengen doppelt kohlensauren Kalis in Lösung gebracht, alles vereinigt und noch 20 bis 25 g doppelt kohlensauren Kalis zugefügt, und schliesslich bis an die Marke angefüllt.

Das Stärkepräparat.

So lange die Reaction der Flüssigkeit selbst beobachtet wird, was überall der Fall ist, wo freies Jod gebraucht wird, dient die oben (S. 249) beschriebene mit Kochsalz gesättigte Stärkelösung.

Zu der chlorometrischen Operation will man aber in den Fabriken nicht zwei Flüssigkeiten anwenden, sondern nur eine, und hier wird die Stärkereaction durch Betupfen eines Jodkaliumstärkepapiers wahrgenommen. Am besten bedient man sich eines mit Stärke bereiteten recht weissen Schreibpapiers, welches man mit Jodlösung auf Stärkegehalt prüft. Dies bestreicht man vor dem Versuche mit einem in Jodkalium getauchten und noch eben feuchten Pinsel. Ex tempore mischt man Stärkelösung und Jodkaliumlösung auf einem flachen Teller und legt weisses Filtrirpapier hinein. Oder um das Papier immer fertig vorräthig zu haben, taucht man Streifen von stärkehaltigem weissen Schreibpapier in Jodkaliumlösung, lässt dasselbe sich vollsaugen und trocknet dasselbe an einem Orte, wo chemische Dämpfe nicht hinkommen. Das Papier erhält beim Trocknen leicht einen violetten Schimmer von der Wirkung des atmosphärischen Ozons. Nach dem Trocknen bringt man die violetten Streifen in ein trocknes Glas, in welchem man einige Schwefelhölzchen verbrannt hat. Die violette Farbe verschwindet und das wieder weisse Papier hält sich trocken in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase längere Zeit ganz gut.

Digitized by Google

Die chlorometrische Operation.

Wir haben zwei Formen derselben.

1) Entweder lässt man das arsenigsaure Kali direct auf Chlor und die unterchlorigsauren Salze wirken, und findet das Ende der Zersetzung durch Betupfung von Jodkaliumstärkepapier, wodurch kein blauer Fleck mehr entstehen darf. Es wird also hier mit nur einer Flüssigkeit gemessen, und es ist dies die von Penot angegebene Chlorometrie; oder 2) man nimmt das Chlor in eine gemessene aber überschüssige Menge von arsenigsaurem Kali auf, setzt dann kohlensaures Ammoniak zu, und misst den Ueberschuss des arsenigsauren Kalis mit titrirter Jodlösung zurück. Des Chlor kann bei sauerstoffhaltigen Körpern durch Kochen mit Salzsäure entwickelt werden, und auch mit kohlensaurem Alkali aufgefangen werden. Man lässt dann aber aus der Bürette zehntel arsenigsaures Kali einlaufen, bis Jodkaliumstärkepapier keinen blauen Fleck mehr gibt, verdünnt und setzt kohlensaures Ammoniak zu, und misst dann den Rest der arsenigen Säure mit Jodlösung zurück.

Die Grundlage dieser Messung ist das arsenigsaure Kali und die Jodlösung wird auf dasselbe gestellt, wenn sie nicht frisch bereitet von selbst damit stimmt. Man kann auch hier der Jodlösung eine grössere Verdünnung geben, wodurch die Schärfe der Analyse gewinnt. Man pipettirt 10 oder 20 cbcm Arsenlösung in ein Becherglas, setzt Stärkelösung, kohlensaures Ammoniak und etwa 150 bis 200 cbcm Wasser zu, und titrirt nun mit der Jodlösung auf blau, im letzten Augenblicke vorsichtig, bis die durchsichtig lichtblaue Färbung stehen bleibt. Man bestimmt den Factor der Jodlösung nach dem Versuch. Gesetzt, man habe auf 10 cbcm $^1/_{10}$-arsenigsaures Kali 40 cbcm Jodlösung gebraucht, so ist $40\ x = 10$, also der Factor 0·25, oder man dividirt die Cubikcentimeter der Jodlösung durch 4, um sie als Zehntel-Lösung zu berechnen. Wenn die Zahl nicht so einfach ist, bleibt eine Multiplication leichter als eine Division. Wenn die blaue Farbe der Jodstärke eingetreten ist, hat man zu versuchen, ob dieselbe durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak nicht wieder verschwindet, und erst wenn das nicht mehr geschieht, ist der Versuch als beendet anzusehen.

Digitized by Google

So war in einem besondern Falle auf Blau:

1) 5 cbcm $^1/_{10}$ arsenigs. Kali = 5·2 cbcm Jodlösung,
2) 10 „ „ „ = 10·4 „ „
3) 15 „ „ „ = 15·6 „ „
4) 20 „ „ „ = 20·8 „ „

Fig. 110.

Chlordestillation.

Hier waren 1 und 3 concentrirt, 2 und 4 stark verdünnt und mit mehr kohlensaurem Ammoniak versetzt.

Zur Chlordestillation eignet sich am besten der Apparat aus Fig. 110, der schon an einer anderen Stelle beschrieben ist. Die Flasche enthält einfach kohlensaures Natron; die seitliche Röhre links enthält den Stoff und Salzsäure. Die gerade Röhre rechts ist mit Glassplittern oder Glasperlen gefüllt, durch welche die kohlensaure Natronlösung eingegossen wird. Am Ende der Operation verbindet man die schiefe Röhre rechts mit einem Aspirator und nimmt links den Quetschhahn weg. Es geht dann ein Strom Luft durch das Kochgefäss, welcher die letzten Spuren Chlor in die Flasche überführt. Die Glasstücke enthalten fast niemals Spuren von Chlor, so vollständig ist die Absorption im kohlensauren Natron.

Arsenige Säure.

($AsO_3 = 99.$)

1 cbcm Zehntel-Jodlösung = 0·0045 g arseniger Säure.

Die arsenige Säure oder ein Salz derselben wird mit kohlensaurem Ammoniak in Lösung gebracht, Stärkelösung zugesetzt, die Flüssigkeit ansehnlich verdünnt und mit Zehntel-Jodlösung auf lichtblau titrirt:

$$AsO_3, KO + 2J + 2KO = AsO_5, KO + 2JK.$$

In saurer Lösung geht diese Zersetzung nur theilweise vor sich, abnehmend bei starker Verdünnung.

Digitized by Google

Mit reinen Substanzen gibt die Methode ungemein scharfe Resultate. Die Anwendung derselben ist jedoch eine sehr beschränkte, weil man den Arsengehalt einer Verbindung nicht als arsenige Säure, sondern als Dreifach-Schwefelarsen (AsS_3) erhält. Man hat deshalb nach Verfahrungsarten gesucht, aus dem Schwefelarsen die arsenige Säure zu bestimmen. Eine solche ist von Graeger[1]) angegeben worden. Er versetzt das dem Filtrum abgespritzte Schwefelarsen mit kohlensaurem Natron, setzt Stärke zu und misst mit Zehntel-Jodlösung, bis die blaue Farbe stehen bleibt. Der Vorgang besteht darin, dass die 3 At. Schwefel ausgeschieden werden, und das Arsen in Arsensäure übergeht. Arbeitet man mit Jod gegen arsenige Säure in alkalischer Lösung, so werden 2 At. Sauerstoff dazu aufgenommen; bei Schwefelarsen aber wird der ganze Schwefelgehalt ausgeschieden, und wir haben dann das reine Metall in Arsensäure zu verwandeln, wozu 5 At. Sauerstoff gehören. Die für Schwefelarsen nöthige Jodmenge verhält sich zu der gegen arsenige Säure wie 5 zu 2. Graeger gibt an, dass im ersten Falle die fünffache Menge, also wie 5 : 1, verbraucht werde, wozu sich ein theoretischer Grund nicht einsehen lässt. Ich fand, dass für das Schwefelarsen, welches von 10 cbcm $^1/_{10}$ arsenigsaurem Kali herkam und in kohlensaurem Ammoniak gelöst war, und worauf Graeger 50, nach meiner Ansicht 25 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung hätten verbraucht werden sollen, bei 34 cbcm Jodlösung schon eine Bläuung eintrat, die aber wieder nach einiger Zeit verschwand. Es kann dies nur von einer Wirkung des ausgeschiedenen sehr fein vertheilten Schwefels auf das freie Jod herrühren, wie solche Flüssigkeiten auch in sehr starker Verdünnung nach längerer Zeit ausbleichen. Von dem Punkt an, wo die erste Bläuung eintritt, bewirkt jeder neue Tropfen Jodlösung nach dem Ausbleichen starke Blaufärbung und die Analyse ist nicht zu Ende zu bringen, weil man für jeden Tropfen der Jodlösung das Ausbleichen abwarten müsste. Ich halte die Methode für nicht anwendbar.

Eine andere Methode, das gefällte und ausgewaschene Schwefelarsen titrimetrisch zu bestimmen, ist von Waitz[2]) vorgeschlagen worden. Er zersetzt das Schwefelarsen mit einer oxalsauren Lösung von Quecksilberchlorid, fügt eine titrirte Lösung doppelt chromsaurem Kali zu, und misst mit einer titrirten Eisenlösung zurück. Der Vorgang ist unklar und nicht vorwurfsfrei. Die Wirkung des Kalibichromats auf arsenige Säure ist von Waitz (l. c. S. 167) selber verworfen worden, indem er sagt, dass die Reaction nur bei bestimmten Verhältnissen zwischen freier Säure und Flüssigkeitsvolum normal verlaufen. Darauf kann man sich nicht einlassen, zudem muss man von den beiden titrirten Flüssigkeiten die Eisenlösung jedenfalls frisch bereiten.

---

[1]) Dessen Maassanalyse S. 77.
[2]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chemie 10, 169.

Digitized by Google

Das Arsen wird meistens als AsS_3 aus seinen Salzen gefällt, und es ist deshalb eine Methode wünschenswerth, dasselbe in dieser Verbindung zu bestimmen, was gewichtsanalytisch mit viel Mühe verbunden ist. Es kann dies geschehen, wenn man das Schwefelarsen wieder in arsenige Säure verwandeln kann. Dies geschieht am besten durch salpetersaures Wismuthoxyd. Man löst das Schwefelarsen mit verdünntem und erwärmtem Ammoniak vom Filter weg, süsst aus und kocht die ammoniakalische Lösung mit nass gefälltem basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, indem man die freie Säure durch kohlensaures Ammoniak wegnimmt.

Im Filtrat ist das Arsen als arsenige Säure vorhanden und diese wird nach Uebersättigung mit kohlensaurem Ammoniak mit $^1/_{10}$-Jodlösung ausgemessen. Die Richtigkeit der Probe wurde dadurch festgestellt, dass gleiche Mengen $^1/_{10}$-arsenigsaures Kali einmal direct mit Jodlösung gemessen, die andere Portion mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure gefällt, ausgewaschen, in Ammoniak gelöst, mit basisch salpetersaurem Wismuthoxyd gekocht und filtrirt gleiche Mengen Jodlösung erforderten. Freies Ammoniak darf wegen der Wirkung auf die Jodstärke nicht vorhanden sein. Der Wismuthniederschlag hat eine bräunliche bis schwarze Farbe, je nachdem mehr oder weniger Wismuthoxyd mitgefällt wird. Da dieser Niederschlag ganz frei von Arsen ist, so kann man ihn wiederholt in Salpetersäure lösen, einkochen und durch Wasser und etwas kohlensaures Ammoniak fällen. Man giesst die überstehende Flüssigkeit mehrmal ab und bewahrt den Niederschlag unter Wasser.

Wenn man einmal das Arsen als Schwefelarsen auf dem Filtrum hat, so ist nichts einfacher, als dasselbe in Ammoniak vom Filtrum zu lösen und in einem Uhrglase oder Porzellanschale zur Trockne zu bringen. Ich habe mich davon überzeugt, dass trocknes Schwefelarsen in einer Platinschale gewogen, dann in Ammoniak gelöst und wieder zur Trockne verdampft, ganz genau dasselbe Gewicht wiedergab. Von 0·243 g AsS_3 erhielt ich 0·243 g, von 0·643 g kamen 0·642 g. Es ist ja bloss das Filtrum, welches das Wägen und Austrocknen verhindert, und das ist hier beseitigt.

Digitized by Google

Chlor.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 cbcm Arseniklösung ist gleich
107. Chlor	Cl	35·46	0·003546 g

1000 cbcm Chlorgas (bei 0° und 760 mm Bar.) wiegen 3·17 g
1 g Chlor „ „ „ „ „ füllt 315·547 cbcm

Chlorwasser wird aus der Pipette in kohlensaures Natron einlaufen gelassen und dann mit arsenigsaurem Natron durch Betupfen in einer Operation bestimmt oder man setzt arsenigsaures Kali in gemessener Menge zu, schüttelt um, und misst den Ueberschuss mit Jodlösung und Stärke zurück.

Die Zahlen sind dieselben, wenn man das Chlorwasser direct mit der Arseniklösung titrirt, oder wenn man dasselbe in kohlensaures Natron hat einlaufen lassen und nun titrirt. Ebenfalls sind die Zahlen gleich, wenn man Chlorwasser in Jodkaliumlösung bringt und mit $^1/_{10}$unterschwefligsaurem Natron titrirt; man erhält aber ganz andere und durchaus unbrauchbare Zahlen, wenn man Chlorwasser in kohlensaures Natron bringt, Jodkalium zusetzt und mit unterschwefligsaurem Natron ausmisst.

Digitized by Google

Unterchlorigsaure Salze.

(Bleichsalze, Labarraque'sche Flüssigkeit, *Eau de Javelle*, Chlorkalk.)

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Arsen-Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Arsenlösung ist gleich
108. Bleichsalze als freies Chlor betrachtet . . .	Cl	35·46	0·3546 g	0·003546 g

Das wichtigste der Bleichsalze ist der Chlorkalk. Derselbe hat für sich die Formel ClO + CaO. Er wird bereitet, indem Chlorgas in Kalkhydrat hineingeleitet wird, bis keins mehr aufgenommen wird. Es entsteht dadurch 1 Atom Chlorcalcium und 1 Atom unterchlorigsaurer Kalk:

$$2\,CaO + 2\,Cl = CaOClO + CaCl.$$

Es kann also in der Wirklichkeit der Chlorkalk niemals ohne 1 Atom Chlorcalcium vorkommen.

Die bleichende Wirkung des Chlorkalks ist gleich seinem Gehalt an unterchloriger Säure ClO, und zwar wirkt das Chlor eben so stark wie der Sauerstoff, oder die bleichende Wirkung ist doppelt so gross als die des Chlors, welches in der unterchlorigen Säure enthalten ist.

Für die Technik ist es ganz gleichgültig, ob die Bleichkraft von diesem oder jenem Stoffe herkommt, und da wir einen conventionellen Ausdruck für die Stärke des Chlorkalks annehmen müssen, so ist es am zweckmässigsten, denselben auf den Gehalt an wirksamem oder freiem Chlor zu stellen. In der That ist aber auch diese Wirkung genau gleich jener Menge Chlor, welche bei der Bereitung des Chlorkalks in den Kalk hineingeleitet wurde, indem das eine Atom Chlor, welches mit dem Calcium zu dem ganz unwirksamen Chlorcalcium vereinigt ist, den Sauerstoff des Atoms Kalk auf das andere Atom Chlor übertragen hat. Es ist also die Wirkung von ClO = 2 Cl, welche zur Bereitung des Chlorkalks verwendet wurden. Wir haben also hierin ein Mittel, den höchsten möglichen Gehalt an wirksamem Chlor zu berechnen.

Der theoretisch reine Chlorkalk, zuzüglich des zum Löschen des Kalkes nöthigen 1 Atoms Wasser, ohne dessen Gegenwart sich kein Chlor-

Digitized by Google

kalk bildet, würde nach der Formel ClO + CaO + CaCl + HO zusammengesetzt sein, und das Atomgewicht 135·92 haben. Hierin sind 2 At. wirksames Chlor = 70·92 enthalten. Dies beträgt $\frac{70{\cdot}92 \times 100}{135{\cdot}92}$ oder 52·17 Procent.

Ein Chlorkalk, welcher 52·17 Procent wirksames Chlor enthielte, wäre der absolut reine, wie er in der Wirklichkeit gar nicht vorkommt, da sich kein Chlorkalk vollkommen in Wasser löst. Es bietet uns aber diese Zahl den Anhaltepunkt für die Beurtheilung eines jeden Chlorkalkes.

Die Analyse der Bleichsalze mit arseniger Säure ist ungemein einfach und zuverlässig. Nachdem man die Flüssigkeit, wenn sie bereits in Lösung sind, abgemessen hat, lässt man Arseniklösung hinzu, bis das Betupfen eines Jodkaliumstärkepapiers keine blaue Flecken mehr erzeugt.

Bei Chlorkalklösung entsteht anfänglich ein Niederschlag, der aber durch ferneren Zusatz von Arseniklösung wieder verschwindet. Das Resultat ist ganz dasselbe, wenn man die Chlorkalklösung erst mit kohlensaurem Natron zersetzt und dadurch unterchlorigsaures Natron erzeugt. An der nun dauernd getrübten Flüssigkeit erkennt man die Stärkereaction mit der grössten Leichtigkeit.

Fester Chlorkalk bedarf einer besonderen Behandlung, um vollständig aufgeschlossen zu werden. Er bildet nämlich mit Wasser einen zähen Schlamm, von dem sich Theile sehr leicht aller Wirkung entziehen. Es muss also eine vollkommene Vertheilung des Chlorkalks vorausgehen.

Man zerreibt gewöhnlich 10 g Chlorkalk erst mit wenig Wasser, dann mit mehr, zu einem zarten Schlamm, bringt diesen in eine Literflasche, füllt auf bis an die Marke, schüttelt um und lässt absetzen. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit werden zweimal hinter einander 100 cbcm = 1 g Chlorkalk mit der Arsenlösung titrirt. Dies Verfahren wäre vorwurfsfrei, wenn die Flüssigkeit genau dieselbe Stärke hätte, wie der Bodensatz. Dies ist nicht der Fall. Als in dieser Weise 5 g Chlorkalk zu 500 cbcm aufgeschlämmt wurden, brauchten die vier ersten klaren 100 cbcm 52·7; 52·4; 52·6 und 52·6 cbcm $^1/_{10}$ arsenigsaures Kali, die letzten 100 cbcm gebrauchten dagegen 58·4 cbcm. Wurde nun 1 g Chlorkalk für sich als Ganzes aufgeschlämmt ausgemessen, so wurden 54·1 und 54·2 cbcm $^1/_{10}$ arsenigsaures Natron verbraucht. Es geben also die klaren Flüssigkeiten einen zu geringen, der Schlamm einer grösseren Menge Chlorkalk einen zu hohen Gehalt. Es bleibt also nichts übrig, als eine grössere Menge Chlorkalk in einem Mörser innig zu vermischen, und davon einzelne Gramme abzuwägen, diese vorsichtig zu vertheilen, und als Ganzes auszumessen.

Schon früher hatte Fresenius[1]) dieselbe Beobachtung gemacht.

---

[1]) Liebig's Annal. der Chemie u. Pharm. 118, 324.

Digitized by Google

Den Chlorkalk kann man nicht wohl anders, als nach dem Penot'schen Verfahren prüfen, denn wollte man einen Ueberschuss von arsenigsaurem Kali zusetzen, und diesen mit Jodlösung zurückmessen, so fände man die grosse Menge des Kalkhydrates als Hinderniss, welche selbst Jodlösung entfärben würde. Dagegen die unterchlorigsauren Alkalien, die Labarraque'sche Flüssigkeit, und ähnliche kann man nach beiden Methoden messen, entweder durch Betupfen des Jodkaliumstärkepapiers, oder mit einem Ueberschuss von arsenigsaurem Kali, Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und Rückmessen mit Jodlösung.

Die Betupfungsmethode nach Penot ist nicht so umständlich und zeitraubend, als man glauben sollte. Die abnehmende Tiefe der blauen Farbe auf dem Jodkaliumpapier ist ein sicheres Zeichen der Annäherung an den entscheidenden Punkt, ganz ähnlich wie bei der Eisenbestimmung durch chromsaures Kali und Betupfung von Kaliumeisencyanidlösung. Um eine Ueberstürzung zu vermeiden, stellt man eine kleine Menge der zu prüfenden Flüssigkeit, etwa 1 bis 2 cbcm, zur Seite, die man zuletzt, oder nachdem die Reaction schon aufgehört hat, zusetzt und dann vorsichtig zu Ende misst; oder man fractionirt die zu messende Flüssigkeit in der 300-cbcm-Flasche, wo dann die erste Probe ungefähr die Grenze angibt, die man bei den zweiten 100 cbcm vorsichtig erreicht, oder man setzt 1 cbcm einer unterchlorigsauren Natronlösung zu, deren Werth man in gleicher Weise gegen die Arsenlösung ausgemessen hat.

Nach dem titrimetrischen System sind die verbrauchten Cubikcentimeter nur dann Procente, wenn man die Substanz im Atomgewicht abwägt. Der Fabrikant liebt das nicht, sondern wägt lieber ein ganzes Gramm ab. Damit hier die Cubikcentimeter Procente an Chlor seien, muss die Arsenlösung $\frac{49{\cdot}5}{35{\cdot}46}$ oder 13·96 *g* arseniger Säure mit etwa 80 *g* doppelt kohlensauren Kalis auf 1 Liter enthalten.

Der Chlorkalk wird meistens im Handel nach Gay-Lussac'schen Graden verkauft. Der 100 procentische Chlorkalk ist nach Gay-Lussac ein solcher, der 31·8 Procent Chlor enthält. Man kann deshalb die Grade leicht in Procente Chlor verwandeln, wenn man die Zahl der Grade mit 0·318 multiplicirt, und umgekehrt kann man die Procente in Gay-Lussac'sche Grade verwandeln, wenn man die Procente durch 0·318 dividirt. So würde ein 24·538 procentischer Chlorkalk $\frac{24{\cdot}538}{0{\cdot}318}$ oder 77·16 Gay-Lussac'sche Grade haben. Eine dies für alle 100 Grade berechnende Tabelle ist von Dr. L. Müller in Dingler's polytechnischem Journal Bd. 129, S. 287 mitgetheilt worden. Mit den Crelle'schen Rechentafeln kann man diese Berechnung nur eben abschreiben, wenn man die Zahl 318 aufschlägt. Allein auch durch Addition kann man diese Berechnung leicht ausführen, wenn man nur die Tabelle für die ersten neun Zahlen hat, die hier folgen mag:

Digitized by Google

Zahl.	Mal 0·318.	Dividirt durch 0·318.
1	0·318	3·1446
2	0·636	6·2892
3	0·954	9·4338
4	1·272	12·5784
5	1·590	15·7230
6	1·908	18·8676
7	2·226	22·0122
8	2·544	25·1568
9	2·862	28·3014

Wenn man $\frac{1}{0{\cdot}318}$ oder 3·145 g Chlorkalk abwägt, so sind die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Arseniklösung unmittelbar Gay-Lussac'sche Grade.

Die Labarraque'sche Bleichflüssigkeit besteht aus unterchlorigsaurem Natron und kohlensaurem Natron. Man pipettire ein bestimmtes Maass davon ab, und vollende die Bestimmung unter der Bürette. Ebenso das *Eau de Javelle*, welches mit kohlensaurem Kali bereitet ist.

Es muss hier der besondere Vorzug der Arseniklösung vor dem unterschwefligsauren Natron hervorgehoben werden. Lässt man Chlorwasser in eine Lösung von kohlensaurem Natron fliessen, und setzt dann Jodkalium hinzu, so bekommt man mit unterschwefligsaurem Natron eine ganz andere Zahl, als wenn man das Chlorwasser in Jodkalium allein leitet. Bei arsenigsaurem Natron macht die Gegenwart von kohlensaurem Alkali gar keine Störung, und da dies bei Bleichsalzen niemals fehlt, so ist die Analyse mit Arsenik viel bestimmter und schärfer. Das Sättigen des kohlensauren Alkalis in Bleichsalzen ist gar nicht auszuführen, weil sich beim kleinsten Ueberschuss der Säure, selbst stellenweise sogleich, Chlor entwickelt.

Die Analyse mit arsenigsaurem Natron, wenn man das Chlor in kohlensaurem Natron aufnimmt, gibt genau dieselben Zahlen, wie das unterschwefligsaure Natron, wenn man das Chlor in Jodkalium auffängt.

Diese Zahlen sind die richtigen, und es folgt daraus, dass das unterschwefligsaure Natron bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien unrichtige Zahlen gibt.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure selbst kann ebenfalls nach diesem Verfahren bestimmt werden. Da man dieselbe nicht wägen kann, so leitet man eine unbestimmte Menge unterchlorigsaures Gas in eine gemessene Menge Arseniglösung hinein. Die unterchlorige Säure wird am leichtesten entwickelt, wenn man eine verdünnte ganz

Digitized by Google

reine Salpetersäure in eine überschüssige Menge einer Chlorkalklösung unter beständigem Umschütteln aus einer feinen Spitze einer Glasröhre fliessen lässt und durch eine sehr gelinde Erwärmung im Wasserbade die Entwicklung des Gases bewirkt. Dasselbe wird von dem arsenigsauren Natron absorbirt, welches im Ueberschuss vorhanden ist. Man ergänzt die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis zu 300 cbcm. Davon sticht man 100 cbcm mit der Pipette heraus, und bestimmt die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung in bekannter Weise. Man erhält dadurch den oxydirenden Werth der Verbindung in Chlor ausgedrückt. Wie erwähnt wurde, ist in dieser Verbindung der Sauerstoff dem Chlor an Wirkung ganz gleich.

Die zweiten 100 cbcm sättigt man knapp mit Salpetersäure und misst den Chlorgehalt durch Zehntel-Silberlösung. Man erhält so den wirklichen Chlorgehalt aus der Menge des zur Fällung verbrauchten Silbers. Auch kann man das Chlorsilber in bekannter Art auswaschen und wägen.

Es zeigt sich nun, dass der mit Silber bestimmte Chlorgehalt nur halb so gross ist, als der chlorometrisch bestimmte.

In gleicher Art können die übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors analysirt werden. Es ist nur die eine Bedingung zu leisten, dass die Verbindungen rein seien und kein beigemischtes Chlor enthalten. Die chlorige Säure, ClO_3, wird in der Art dargestellt, dass man ein Gemenge von 15 Thln. feingeriebener arseniger Säure und 20 Thln. gepulverten chlorsauren Kalis, mit Wasser zu einem flüssigen Teige angemacht, mit einem Gemische aus 60 Thln. Salpetersäure von 1·33 specif. Gewicht und 20 Thln. Wasser übergiesst, das Gemenge in einen Kolben von 300 bis 400 cbcm Kapacität gibt, welcher damit bis zum Halse angefüllt werden muss, und ein Glasrohr damit in Verbindung bringt. Die Entwicklung beginnt bei 20° R. (25° Cent.) und es darf die Erwärmung im Wasserbade zu 36 bis 40° R. (45 bis 50° Cent.), aber nicht höher gesteigert werden. Die Operation ist beendigt, wenn das Gemenge im Kolben sich entfärbt. Die anzuwendende Salpetersäure muss frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein, welche heftige Erschütterungen des Apparates veranlassen. Man erhält den chlorometrischen Werth durch die Oxydation der arsenigen Säure und den Chlorgehalt durch Bestimmung mit Silber.

Wenn die Chlorsäure noch einer Bestimmung bedürfte, so könnte es ebenfals nach dieser Methode geschehen. Eine Portion chlorsaures Kali mit starker Salzsäure durch Kochen zersetzt, gibt den Chlorgehalt und Sauerstoffgehalt chlorometrisch als Chlor gemessen. Zersetzt man eine gleich grosse Menge chlorsaures Kali durch vorsichtiges Glühen und betimmt den zurückbleibenden Chlorgehalt mit Silber, so erhält man den wirklichen Gehalt an Chlor. Derselbe ist nur der sechste Theil von dem chlorometrisch gemessenen.

Es wurde nun noch einmal die oben erwähnte Gay-Lussac'sche Methode mit Anwendung von schwefelsaurer Indiglösung vorgenommen. Es würde dadurch die Tüpfelanalyse in eine auf Augenschein verwandelt

Digitized by Google

werden. Statt der in Salsäure gelösten arsenigen Säure wurde aber die $^1/_{10}$-arsenigsaure Kalilösung angewendet. Die Indigolösung wurde vorher mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Es zeigte sich, dass das Verschwinden der blauen Indigfarbe nicht rasch genug geht und dass man leicht zu viel Bleichsalz zusetzt. Eine lichtblaue Farbe verschwindet oft von selbst nach einiger Zeit. Den Chlorkalk müsste man erst in eine klare Lösung bringen, was wegen der ungleichen Vertheilung der Bleichkraft nicht zulässig ist. Ein fernerer Uebelstand wäre, dass man das Bleichsalz in die Bürette bringen müsste, und dass diese von auslaufender Chlorkalklösung bald mit kohlensaurem Kalk überzogen wird. Aus diesen Gründen wurde die Gay-Lussac'sche Methode wieder verlassen.

Brom.

1 cbcm $^1/_{10}$-arsenigsaures Kali = 0·008 g Brom.

Freies Brom wird sehr leicht und sicher mit arsenigsaurem Kali gemessen.

Von einem gesättigten Bromwasser wurden 25 cbcm in eine grössere Menge destillirtes Wasser gelassen. Die stark gelb gefärbte Flüssigkeit wurde unter die Bürette gebracht und die Arsenlösung zulaufen gelassen, bis die Farbe ziemlich ausgebleicht war. Nun wurde Stärkelösung und etwas Jodkalium zugesetzt, wodurch die Flüssigkeit stark blau wurde, dann Arsenlösung bis zur Entfärbung, im Ganzen 65·2 cbcm Arsenlösung. Zur Hervorrufung der blauen Farbe genügten 0·2 cbcm $^1/_{10}$-Jodlösung. Ebenso gehörten zusammen:

Arsenlösung		Jodlösung	
66 cbcm	—	1 cbcm	= 65 cbcm $^1/_{10}$-Arsenlösung.
67·4 „	—	2·4 „	= 65 „ „ „

Es enthielten also die 25 cbcm Bromwasser 65 × 0·008 = 0·520 g = 2·08 Proc. Brom.

Digitized by Google

Jod.

1 cbcm $^1/_{10}$ arsenigsaures Kali = 0·0127 g Jod.

Das Jod wird in Jodkalium gelöst, unter der Arsenbürette grösstentheils entfärbt, Stärke zugesetzt und nun vollends die Entfärbung bewirkt. Wegen der Sicherheit des Arsentiters bedarf man hier keiner Kontrole.

0·539 g reines Jod wurden in Jodkalium gelöst, und zur Entfärbung 42·6 cbcm $^1/_{10}$ arsenigsaures Kali verbraucht. Dies gibt 42·6 × 0·0127 = 0·54102 g Jod statt 0·539 g. Wenn man gegen Ende der Operation jedesmal etwas Zeit gibt, so kann man mit einer Flüssigkeit sehr scharf messen. Der erste Tropfen Jodlösung macht dann wieder lichtblau. Es entwickelt sich während des Mischens Kohlensäure aus dem Kalibicarbonat. Auch festes Jod kann man mit Arsenlösung ohne vorherige Lösung in Jodkalium titriren, nur dauert die Operation unter der Bürette länger. So lange die Flüssigkeit farblos ist, kann man sie ohne Gefahr erwärmen, und erst wenn sie wieder blau überläuft, setzt man Arsenlösung zu.

Schwefelwasserstoff.

1 cbcm $^1/_{10}$ arsenigsaures Kali = 0·00255 g SH.

1 At. arsenige Säure und 3 At. Schwefelwasserstoff zersetzen sich in 1 At. Schwefelarsen und 3 At. Wasser:

$$AsO_3 + 3\,SH = AsS_3 + 3\,HO.$$

Diese Zersetzung ist so bestimmt, dass sie sogar zur Gewichtsanalyse angewendet wird. Das Schwefelarsen ist das Aequivalent von 3 At. Schwefelwasserstoff. Wir finden die Menge des im Schwefelarsen vorhandenen Schwefels und Arsens durch Messen der nicht gefällten arsenigen Säure. Die Operation führt sich dann in folgender Weise aus.

Man lässt aus der Bürette eine bestimmte Menge der Zehntel-Arsenlösung in ein Glas einfliessen, und lässt das mit der Pipette gemessene Schwefelwasserstoffwasser direct hinzufliessen. Man bemerkt meistens gar keine Farbenveränderung, bei concentrirtem Schwefelwasserstoffwasser eine schwach gelbe Färbung. Man schüttelt tüchtig um, erwärmt etwas, und gibt einige Tropfen reiner Salzsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit

Digitized by Google

schwach aber entschieden sauer wird, was man mit blauem Lackmuspapier feststellt. Es entsteht sogleich ein Gerinnsel von gefälltem Schwefelarsen und die Flüssigkeit wird vollkommen farblos. Sie darf nicht nach Schwefelwasserstoff riechen. Man filtrirt, setzt dem Filtrat kohlensaures Ammoniak in einigem Ueberschusse sowie Stärkelösung zu, und misst die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung zurück. Der Unterschied der zuerst gewonnenen Menge der Arsenlösung und der zurückgemessenen ist das Maass des Schwefelwasserstoffs.

Ein Versuch, ob die Messung der arsenigen Säure ohne Abscheidung des Schwefelarsens geschehen könne, gab die bestimmte Antwort, dass dies nicht geschehen könne. Das Schwefelarsen löst sich nach und nach in der nothwendig alkalischen Flüssigkeit auf und gibt falsche Resultate.

Diese Bestimmungsart, welche ich bloss zur Kontrole der gewöhnlichen Methode versucht hatte, bietet viele Garantien und Vorzüge dar. Vom ersten Augenblick des Vermischens ist der Schwefelwasserstoff ausser aller Gefahr des Oxydirens und Verflüchtigens. Die alkalische Lösung der arsenigen Säure verschluckt das Schwefelwasserstoffgas mit grosser Lebhaftigkeit und bindet es augenblicklich. Sobald man mit Säure das Schwefelarsen gefällt hat, ist die Flüssigkeit und der Niederschlag ganz unveränderlich an der Luft geworden und man kann mit Ruhe fortarbeiten. Die Bestimmung der nicht gefällten arsenigen Säure, und somit auch die der fehlenden, bietet die grösste Schärfe dar, da dieser Körper mit sich selbst gemessen wird und die Messung mit der Jodstärkereaction endigt.

Die Berechnung der Resultate nach dieser Methode gibt zu einer Erläuterung der diesem Kapitel vorangestellten Zahl Veranlassung.

Wenn arsenige Säure ($AsO_3 = 99$) oxydirt wird, wie in allen anderen Analysen dieses Abschnitts, so nimmt sie 2 At. Sauerstoff auf, da Arsensäure AsO_5 ist. Es ist deshalb nicht der zehnte Theil des Atomgewichts, sondern die Hälfte des zehnten Theils oder 4·95 g arsenige Säure zu einem Liter gelöst worden. Wenn hingegen arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so gibt sie 3 At. Sauerstoff ab; sie wirkt also $1^1/_2$ mal so stark, als im ersten Falle, nämlich wie 3 : 2; folglich muss auch das Atomgewicht des Schwefelwasserstoffs anderthalb mal in Anrechnung gebracht werden. $1^1/_2 \times 0{\cdot}0017$ ist aber 0·00255.

Es liegt die mit Fällung von Schwefelarsen erhaltene Zahl inmitten der mit directer Bestimmung durch $^1/_{10}$-Jodlösung nach Dupasquier erhaltenen Resultate. Im Allgemeinen gibt die directe Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung etwas höhere Resultate, als die Fällung mit arseniger Säure, ohne Zweifel durch die Wirkung des fein vertheilten Schwefels auf das freie Jod.

Vergleichen wir den inneren Werth beider Methoden, so beruht jene von Dupasquier auf einer Voraussetzung; jene durch Fällung von Schwefelarsen beruht auf einer Gewichtsanalyse, da die arsenige Säure der Normalflüssigkeit abgewogen ist, und jede Bestimmung von arseniger

Digitized by Google

Säure auf dieselbe Gewichtsbestimmung zurückführbar ist. Man könnte noch mehrere ähnliche Analysen ausdenken, welche in gleicher Art auf eine Gewichtsanalyse gegründet wären. Beispielsweise: Wenn man das Schwefelwasserstoffwasser mit Zehntel-Silberlösung vermischte, und im Filtrat das nicht gefällte Silber durch titrirte Kochsalzlösung bestimmte; oder wenn man mit Kupferchloridlösung fällte, und den Rest des Kupfers nach einer der vielen Kupferanalysen, z. B. mit Jodkalium, bestimmte; oder wenn mit alkalischer Bleilösung absorbirte, und im Filtrate den Rest des Bleies durch Chromsäure oder Oxalsäure fällte und bestimmte. Aber alle diese Methoden haben nicht nur keinen Vorzug gegen die Arsenanalyse, sondern stehen derselben bedeutend zurück.

Von besonderem Nutzen ist die Methode bei Bestimmung gasförmigen Schwefelwasserstoffs, weil die alkalische Arsenlösung dieses Gas sehr vollständig bindet. Man kann jedoch auch das Gas von verdünntem ätzendem Kali absorbiren lassen und nachher die Arsenlösung hinzufügen.

Um den Schwefelwasserstoffgehalt des gewöhnlichen Leuchtgases quantitativ nach dieser Methode zu bestimmen, wurde der Apparat Fig. 111 und das zu beschreibende Verfahren angewendet.

Das Gas wurde aus dem gewöhnlichen Brenner *a* eines Wohnzimmers hergenommen. In die Oeffnung, worin der eiserne Brenner steckte, wurde eine gebogene Glasröhre mit Kork luftdicht eingesetzt und ein dünnes Kautschukrohr darüber gezogen, welches die Gasleitung mit den Absorptionsgefässen verband. Es sind dies zwei kleine Setzkölbchen *b* und *b'*, die mit einer verdünnten, aber sehr reinen Aetznatronflüssigkeit halb gefüllt sind. Diese Flüssigkeit muss, nach vorheriger Sättigung mit Salzsäure, durch Stärkezusatz und Jodlösung geprüft werden, ob sie frei von schädlichen Stoffen, Schwefelnatrium, unterschwefligsaurem oder schwefligsaurem Natron ist. Alle diese Körper entfärben Jodstärke. Es muss also der erste Tropfen Jodlösung die Probe blau färben. Eine mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flasche, *C*, die man auch durch jeden messenden Gasbehälter ersetzen kann, saugt das Gas durch Ausfliessen von Wasser an, und die in Literflaschen (*d*) gemessene Menge des ausfliessenden Wassers zeigt den cubischen Raum des durch die Aetznatronlauge gegangenen Gases an. Man kann Wärme und Luftdruck in speciellen Fällen notiren und beachten. Nachdem man die Kautschukröhren bis an den Apparat mit Gas gefüllt hat, verbindet man beide, öffnet den Wasserhahn an der grossen Flasche und lässt das Gas circuliren. Der luftdichten Beschaffenheit aller Verbindungen muss man sich vorher durch bekannte Operationen versichert haben. Das Gas dringt in kleinen Blasen durch die beiden Kölbchen und gibt auf diesem Wege seinen Schwefelwasserstoffgehalt vollständig ab, und zwar schon in der ersten Flasche *b*. Als ich drei Flaschen vorgelegt hatte, waren die zweite und dritte selbst bei sehr starkem Strom ganz frei von Schwefelwasserstoff, und es dient also hier die zweite nur zur Sicherheit, dass kein Gas verloren gegangen ist. Man lässt das Wasser tropfenweise rasch aus der

Digitized by Google

Flasche fallen. Nachdem man 3 bis 4 Liter Wasser hat ausfliessen gelassen, unterbricht man die Operation und geht an die Bestimmung.

Man öffnet zuerst die letzte Flasche b', lässt 5 cbcm zehntelarsenigsaure Natronlösung zufliessen und übersättigt schwach mit Salzsäure. Bleibt die Flüssigkeit ungefärbt und ungetrübt, so ist kein Schwefelwasserstoff in dieser Flasche. Man öffnet dann die erste Flasche b, lässt

Fig. 112.

Schwefelwasserstoffbestimmung im Leuchtgas.

10 cbcm Arsenlösung hinzu und übersättigt mit Salzsäure. Es wird in den entsprechenden Fällen ein Gerinnsel von gelbem Schwefelarsen entstehen. War auch in der zweiten Flasche b' eine Trübung bei zu raschem Durchgehen des Gases, so vereinigt man beide Flaschen, notirt aber auch die in beiden zugesetzten Mengen der Arsenlösung. Man filtrirt, setzt kohlensaures Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und Stärkelösung zu, und misst den Rest der arsenigen Säure mit Jodlösung zurück.

Die Differenz der ganzen vorgeschlagenen Menge Arsenlösung und der rückgemessenen gibt das Maass des Schwefelwasserstoffs in Cubik-

Digitized by Google

centimetern $^1/_{10}$-arsenigsauren Kalis, und diese mit 0·00255 multiplicirt gibt denselben in Grammen. Will man ihn auf Volum des Gases beziehen, so sind 1000 cbcm Schwefelwasserstoffgas bei 0° C. und 760 mm Druck = 1·52503 g oder 1 cbcm = 0·00152503 g.

Ammoniak

durch bromirtes unterchlorigsaures Natron.

Eine von Krocker und Dietrich[1]) angegebene Methode besteht darin, dass das Ammoniaksalz durch eine mit Brom versetzte Lösung von unterchlorigsaurem Natron vollständig bis zur Entbindung von Stickgas zersetzt wird, und der Rest des Oxydationsmittels durch arsenigsaures Natron zurückgemessen wird.

Die bromirte Flüssigkeit wurde in der Weise dargestellt, dass man 1 Theil krystallisirtes kohlensaures Natron in 14 Thln. Wasser löste und so lange Chlor einleitete, bis es nicht mehr aufgenommen wurde. Die Flüssigkeit wurde mit so viel einer 25 procentigen Aetznatronlösung versetzt, bis sie beim Reiben zwischen den Fingern die Haut sogleich schlüpfrig machte. Zu dieser Lauge wurde so viel Brom gesetzt, bis die Lösung eine citronengelbe Farbe angenommen hat. Es ist also ein Gemenge von unterbromig- und unterchlorigsaurem Natron und etwas freiem Brom. Die bromirte Lauge zersetzt sich leichter, als die bloss gechlorte, weshalb man den Bromzusatz eben nur vor dem Gebrauche macht. Die arsenigsaure Kalilösung kann die bereits (S. 321) beschriebene Zehntel-Flüssigkeit sein.

Man hat nun zuerst den Titer der bromirten Lösung festzustellen. Man nimmt mit der Pipette 10 cbcm heraus, und lässt das zehntel-arsenigsaure Natron aus der Bürette einfliessen, bis ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen auf Jodkalium-Stärkepapier keinen blauen Fleck mehr hervorbringt. Nach diesem Titer berechnet man die verbrauchte Menge der bromirten Flüssigkeit auf die Zehntel-Lösung des arsenigsauren Natrons. Letztere Flüssigkeit ist auf 1 At. Sauerstoff gestellt, da aber das Ammoniak 3 At. Wasserstoff abgibt, so sind 3 cbcm arsenigsaures Natron = $^1/_{10000}$ Atom Stickstoff oder Ammoniak; und folglich ist jedes Cubikcentimeter der arsenigsauren Natronlösung = $\frac{0{\cdot}0014}{3}$ = 0·0004666 g Stickstoff und gleich $\frac{0{\cdot}0017}{3}$ = 0·000566 g Ammoniak.

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 64.

Digitized by Google

Die mitgetheilten Probeanalysen gaben zwar sehr befriedigende Zahlen, allein die Methode ist nicht sicher. Der Zusatz von Brom ist nicht nöthig, indem dadurch die wasserstoffbindende Kraft nicht erhöht, sondern viel mehr geschwächt wird. Ich fand bei basischem unterchlorigsaurem Natron allein weder constante Zahlen noch im System richtige. Ein Zusatz von Aetzkali ist also nothwendig, um das Ammoniak in Freiheit zu setzen, denn Salmiak wird nur zum kleinsten Theil von Chlornatron zersetzt. Das ätzende Alkali hindert aber wieder die Stärkereaction auf dem Jodkaliumpapier, muss also zuerst mit Kohlensäure gesättigt werden, was sehr umständlich ist. Wenn man Fundamentalversuche anstellt, um eine Methode zu prüfen, so weiss man voraus, was man zu erhalten hat, und nimmt die Mengen so, dass nur kleine Ueberschüsse zu messen sind. Bei Analysen weiss man das aber nicht, also auch nicht, wie viel Aetzkali man zu nehmen hat, und ob genüg davon genommen ist. Man kann der Flüssigkeit nicht ansehen, ob sie noch unzersetztes Ammoniak enthält. 3 At. Chlor (Brom) zersetzen 1 At. Ammoniak in der Art, dass 3 At. Chlorammonium (Bromammonium) und 1 At. freier Stickstoff entstehen. Ist Aetzkali vorhanden, so wird alles Ammoniak zersetzt. Dieser Fall soll hier eintreten. Dagegen würde die alkalimetrische Bestimmung des Ammoniaks viel leichter auszuführen sein, und grössere Sicherheit gewähren.

Salpetersäure

durch Umsetzung in Ammoniak und dann nach der vorigen Nummer.

Da sich die Salpetersäure auf verschiedene Weise in Ammoniak umsetzen lässt, so lag es nahe, auch diese Säure auf dem eben beschriebenen Wege volumetrisch zu bestimmen. Die Anwendung eines Zinkeisenelementes in alkalischer Lösung verlangt eine lange Zeit; es empfiehlt sich deshalb besser die Verwandlung in freier Säure, welche auch zuerst angewendet worden ist. Es ist auch ganz zweckmässig, Stücke Platin hinzuzufügen, wodurch ein galvanischer Strom entsteht und die Zersetzung um so rascher fortschreitet, oder wenn man eine grosse Platinschale zur Verfügung hat, so kann man die ganze Operation darin vornehmen. Es ist nothwendig, dass sich immer noch Wassserstoff entwickle. Die Zersetzung ist in einigen Stunden beendigt. Die Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, und nach Anleitung des vorigen

Digitized by Google

Artikels mit gemessener bromirter unterchlorigsaurer Natronlösung im Ueberschuss versetzt, und der Rest mit $^1/_{10}$ arsenigsaurem Natron zurückgemessen. Der Vortheil dieses Verfahrens soll darin beruhen, dass man das Ammoniak nicht erst zu destilliren und aufzufangen hat. Dagegen theilt die Methode alle Schwierigkeiten, die bei der Ammoniakbestimmung erhoben wurden.

Manganhyperoxyd.

(Braunstein.)

1 cbcm zehntel arsenigsaures Kali = 0·00435 g MnO_2.

Man wäge 0·435 g feingeriebenen Braunstein ab und bringe ihn in ein gleiches Destillirkölbchen wie bei dem Apparate von S. 251, füge dazu einige grobe Stückchen Magnesit und reine Salzsäure. Die Auffangröhre fülle man bis zur Hälfte mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron. Die Destillation wird in bekannter Weise eingeleitet und zu Ende geführt (vgl. S. 250). Die Kohlensäureentwicklung aus dem Magnesit inmitten der Flüssigkeit hat den doppelten Nutzen, das Chlor auszutreiben und das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern. Ein Ueberkochen hat man durch Aufsicht zu vermeiden. Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit von unterchlorigsaurem Natron kann man entweder nach Penot mit arsenigsaurem Kali durch Betupfen von Jodkaliumpapier, oder durch Rückmessen mit Jodlösung ausmessen. Die letztere Methode ist entschieden die bequemere und mehr sichere. Man breche die Flüssigkeit in der 300-cbcm-Flasche in 3 Theile, indem man mit der Pipette 100 cbcm davon herausnimmt, welche man unter der Arsenbürette zuletzt mit ganzen Cubikcentimetern so weit versetzt, dass Jodkaliumpapier keinen blauen Fleck mehr zeigt. Man füge nun kohlensaures Ammoniak und Stärkelösung hinzu, und messe mit sehr verdünnter Jodlösung aus, bis eine lichtblaue Farbe stehen bleibt:

Man berechnet die verbrauchte Menge der Arsenlösung auf die ganze Menge, und erhält dadurch Procente an Manganhyperoxyd.

Zur Absorption des Chlorgases kann man verschiedene Flüssigkeiten anwenden. 1) Jodkaliumlösung, 2) kohlensaures Natron, 3) das arsenigsaure Kali selbst, 4) Boraxlösung. Ich ziehe das kohlensaure Natron vor. Die Verschluckung ist so vollständig, dass niemals eine Spur von Chlorgeruch wahrgenommen wird, und dass wenn man zwei Flaschen hinter einander

Digitized by Google

vorlegt, die zweite niemals eine Spur von Chlor enthält. Das arsenigsaure Kali verschluckt zwar auch sehr gut, allein es muss gemessen angewendet werden, und da man die nöthige Menge nicht voraus wissen kann, so hat man leicht zu viel zurückzumessen. Jodkalium verschluckt sehr kräftig, allein das frei werdende Jod ist bei dem nachfolgenden Umgiessen viel flüchtiger, als die unterchlorige Säure am Kali.

0·435 g Braunstein wurden mit Salzsäure destillirt und das Chlor in doppelt kohlensaurem Natron aufgenommen. Die Flüssigkeit wurde auf 300 cbcm verdünnt, und davon 100 cbcm nach Penot durch Jodkaliumpapier gemessen. Verbraucht 25·6 cbcm $^1/_{10}$ Arsenlösung; 100 cbcm erhielten 28 cbcm $^1/_{10}$ As. Kali, dagegen 2·11 cbcm $^1/_{10}$ Jodlösung. Verbrauch 25·89 cbcm As; 100 cbcm mit 29 cbcm As, dagegen mit sehr dünner Jodlösung (Factor 0·2463) 13·6 cbcm = 3·349 cbcm $^1/_{10}$ Jod. Verbrauch 52·651 cbcm As. Addiren wir diese drei Messungen zusammen, so erhalten wir 77·141 als Procentgehalt an Manganhyperoxyd. Bei der Ausführung macht man natürlich nur eine Messung.

Hyperoxyde

von Kobalt, Nickel, Blei, überhaupt alle Körper, welche mit Salzsäure destillirt Chlor entwickeln, können sehr gut mit arsenigsaurem Kali gemessen werden. Man nimmt das Chlor in kohlensaurem Natron auf, versetzt dies unter der Bürette mit arsenigsaurem Kali, bis Jodkaliumpapier keine Reaction mehr giebt, setzt dann Stärkelösung und kohlensaures Ammoniak zu, und misst mit einer sehr verdünnten Jodlösung zurück, die auf die Arsenlösung gestellt ist. Als Apparat dient derselbe, der oben (S. 251) beschrieben ist. Der constante Titer der Arsenlösung gibt die Gewähr für die Richtigkeit des Resultates, und die anzuwendende grosse Verdünnung der Jodlösung bedingt die Schärfe.

Chromsäure.

Die Constanten sind dieselben wie oben S. 302.

Alle chromsauren Verbindungen entwickeln, mit überschüssiger Salzsäure destillirt Chlor, entsprechend der Hälfte des Sauerstoffgehaltes, wie

Digitized by Google

schon oben (S. 302) entwickelt wurde. Man führt die Destillation in dem Apparate Fig. 97, S. 251, oder mit Aspiration in dem Apparate Fig. 102, S. 261, aus, und misst das überdestillirte Chlor mit $^1/_{10}$-arsenigsaurem Kali.

Es wurden 0·4 g doppelt chromsaures Kali mit Salzsäure destillirt und das Chlor in kohlensaurem Natron aufgenommen. Es wurden 83·4 cbcm $^1/_{10}$-arsenigsaures Kali zugesetzt, wobei der blaue Fleck auf Jodkaliumpapier verschwunden war; nun wurde Kochsalzstärke zugesetzt und mit $^1/_{10}$-Jodlösung auf lichtblau titrirt, wovon 2·1 cbcm verbraucht wurden. Das Chlor entspricht also 83·4 weniger 2·1 = 81·3 cbcm $^1/_{10}$-arsenigsaurem Kali. Nach Nr. 97 der Tabellen (S. 302) ist 1 cbcm = 0·004919 g doppelt chromsaurem Kali, also die gefundenen 89·3 cbcm = 0·3999 g doppelt chromsaurem Kali statt 0·4 g.

Digitized by Google

Siebenter Abschnitt.

Fällungsanalysen.

Allgemeines.

Die Fällungsanalysen umfassen solche Arbeiten, wo aus der Maassflüssigkeit und der zu bestimmenden Substanz durch doppelte Zersetzung ein unlöslicher Körper ausgeschieden wird. Bei vollständiger Fällungen ist das Ende der Operation eingetreten, wenn durch einen ferneren Zusatz der Maassflüssigkeit keine Fällung mehr stattfindet. Dies wird entweder dadurch gefunden, dass im günstigsten Falle in der durch Schütteln abgeklärten Flüssigkeit durch einen Tropfen der Maassflüssigkeit keine sichtbare Trübung mehr veranlasst wird, wie bei der Bestimmung des Silbers durch Chlormetalle und umgekehrt, oder dass das Fällungsmittel durch eine Reaction als im Ueberschusse vorhanden nachgewiesen wird, wie bei der Fällung der Phosphorsäure durch essigsaures Uranoxyd (Reagenz: Blutlaugensalz), bei der Fällung des Zinkoxydes durch Schwefelnatrium (Reagenz: Nitroprussidnatrium oder alkalische Bleilösung). Alle Fällungsanalysen dieser Art haben das Unangenehme, dass man mit einer trüben Flüssigkeit zu schaffen hat. Wenn der Niederschlag die Eigenschaft hat, sich zu ballen, so kann die Flüssigkeit zuweilen durch Schütteln geklärt werden. Es sind aber überhaupt nur solche Fällungen bis zu Ende zu führen, wo der Niederschlag diese Eigenschaft besitzt, wie Chlorsilber, Cyansilber. Sind die Niederschläge pulverig, setzen sie sich langsam ab, und sind sie krystallinisch durchsichtig, so kann die Fällung gar nicht zur Maassanalyse verwendet werden; wir müssen deshalb mehrere der schärfsten Fällungen, wie der Schwefelsäure durch Barytsalze und umgekehrt, des Kalkes durch Oxalsäure und ähnliche, für unsere Zwecke verloren geben, weil wir das Ende der Operation nicht erkennen können.

Digitized by Google

Eine andere Art, die vollendete Zersetzung zu erkennen, besteht darin, dass man dem zu fällenden Körper einen Stoff zusetzt, welcher mit den Fällungsmitteln einen gefärbten Niederschlag gibt, wo aber die Fällung des freiwillig zugesetzten Körpers erst dann eintreten kann, wenn die Fällung des zu messenden bereits vollendet ist. Wenn man den Chlormetallen etwas chromsaures Kali zusetzt, so wird durch die messende Silberlösung erst Chlorsilber gefällt, und etwa entstandenes rothes chromsaures Silberoxyd verschwindet, so lange als noch Chlormetall vorhanden ist. Sobald aber alles Chlorsilber gefällt ist, zeigt sich die röthliche Färbung des chromsauren Silberoxyds. Bei der Fällung der Schwefelsäure durch Bleisalze entsteht eine gelbe Färbung von Jodblei nach der Fällung der Schwefelsäure, wenn man eine kleine Menge Jodkalium den schwefelsauren Salzen vorher zugesetzt hat. Eine solche bloss zur Anzeige zugesetzte Substanz heisst auch hier Indicator.

Im Ganzen sind unsere Mittel in diesem Felde noch sehr beschränkt.

Ein ganz besonders günstiges Verhältniss findet statt, wenn der gebildete Niederschlag sich mit der zu zersetzenden Substanz in einem Atomverhältnisse zu einer löslichen Substanz verbindet. In diesem Falle wird das Fällungsmittel nur bis zur erscheinenden und bleibenden Trübung, aber nicht bis zur vollständigen Fällung zugesetzt. Liebig hat diesen Umstand zur Bestimmung des Cyans durch Silber benutzt. Das gebildete Cyansilber ist in Cyankalium löslich, bis die Doppelverbindung Cyansilberkalium gebildet ist. Setzt man mehr Silber zu, so entsteht ein Niederschlag von Cyansilber, welcher sich nicht mehr löst. Wäre Chlorsilber in Chlornatrium ebenso löslich, so würde auch die Chlorbestimmung auf dasselbe Prinzip zu gründen sein. Da dies aber nicht der Fall ist, so muss hier vollständige Fällung eintreten.

Digitized by Google

Cyan.

(Cyanwasserstoff. Cyanmetalle.)

a. Durch Silberlösung.

Maassflüssigkeit: Zehntelsilberlösung zu $^1/_{10}$ At. = 10·797 g reines metallisches Silber, oder 16·997 g geschmolzenes reines salpetersaures Silberoxyd in Wasser zu 1 Liter gelöst.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-Silberlös. = 1 Pc. Substanz.	1 cbcm $^1/_{10}$-Silberlösung ist gleich
109. 2 At. Cyan .	$2\,C_2N$	52	0·52 g	0·0052 g
110. 2 At. Cyanwasserstoffsäure.	$2\,C_2NH$	54	0·54 „	0·0054
111. 2 At. Cyankalium	$2\,C_2NK$	130·22	1·302 „	0·013022

Diese schöne von Liebig angegebene Bestimmung des Cyans in seinen Verbindungen ist zuerst in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 77, S. 102 beschrieben worden. Sie gründet sich auf das im vorigen Paragraphen erwähnte Verhalten.

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd langsam zugiesst, so entsteht ein Niederschlag, der bis zu einer gewissen Grenze beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, bis auf einmal die Silberlösung bei fernerem Zusatze eine nicht mehr verschwindende Trübung veranlasst. Hat man vorher einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt, so erscheint an der Grenze der Fällung ebenfalls eine Trübung, die aber dann Chlorsilber ist.

Die mit Kali versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit enthält Cyankalium, in welchem Silberoxyd oder Chlorsilber bis zu dem Punkte löslich sind, wo sich die bekannte, aus gleichen Aequivalenten Cyankalium und Cyansilber ($CyAg + CyK$) bestehende Doppelverbindung gebildet hat, welche durch überschüssiges Alkali keine Zersetzung erfährt.

Digitized by Google

Wenn man demnach den Gehalt der Silberlösung an Silber kennt, und die bis zum Bleiben einer leichten Trübung nöthige Menge dem Maasse nach ermittelt, so hat man damit den Cyan- oder Blausäuregehalt der Flüssigkeit bestimmt, denn ein Atom des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau 2 Atomen Blausäure.

Unsere Silberlösung hat die systematische Stärke von $^1/_{10}$ Atom Silber im Liter. Dieselbe Flüssigkeit wird auch zur Chlorbestimmung verwendet. Es enthält jeder Cubikcentimeter derselben $^1/_{10000}$ Atom Silber, und stellt $^2/_{10000}$ Atom Cyan oder Blausäure dar, wie dies in der Rubrik des Paragraphen aufgenommen ist.

Der Beweis der Richtigkeit der Methode ist bereits von Liebig an der angeführten Stelle geführt worden, indem das durch vollständige Fällung erhaltene Cyansilber gewogen und daraus der Blausäuregehalt bestimmt wurde. Derselbe wurde dann mit dem auf maassanalytischem Wege erhaltenen Resultate zusammengestellt. Der Blausäuregehalt, welcher sich aus der Wägung des Cyansilbers zu 0·067 Proc. ergab, stellte sich nach der Maassmethode 1. zu 0·068, 2. zu 0·067 Proc. heraus. Ein andermal wurde eine noch verdünntere Blausäure durch Wägen des Cyansilbers zu 0·0466 Proc. Blausäure bestimmt, dann nach der Maassmethode bis zur beginnenden Trübung zu 0·0476 Proc., und durch vollständiges Ausfällen und Messen der Silberlösung zu 0·0469 Proc. bestimmt. Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass das Verfahren den besten Methoden, welche hierzu in Anwendung gekommen sind, an Sicherheit und Zuverlässigkeit gleichsteht, während es dieselben an Schnelligkeit und leichter Ausführbarkeit weit übertrifft.

Es ist einleuchtend, dass, wenn man kein Aetzkali zusetzt und die Blausäure vollständig mit der filtrirten Silberlösung ausfällt, gerade doppelt so viel Silberlösung angewendet werden muss, als bis zur beginnenden Trübung mit Aetzkali. Dies hat sich auch durch den Versuch bestätigt. Das gebildete Cyansilber hat die Eigenschaft, sich flockig zu ballen, und durch heftiges Schütteln die fein vertheilten Körnchen Cyansilber an sich festzukleben, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass man die Wirkung eines ferneren Silberzusatzes deutlich wahrnehmen kann. Es ist dann die Methode ganz gleich jener der Fällung der Chlormetalle durch Silberlösung.

Bei Liebig waren in alkalischer Lösung 27 cbcm, in nicht alkalischer 53·5 cbcm Silberlösung, ein andermal 15 und 29·5 cbcm gebraucht worden; bei meinen Versuchen wurden 17·3 und 34·4 cbcm Silberlösung verbraucht. Der Vorzug der halben Fällung besteht darin, dass man leichter einen entstehenden Niederschlag in einer klaren Flüssigkeit, als das Nichtmehrentstehen eines Niederschlages in einer trüben Flüssigkeit wahrnehmen kann. Im letzteren Falle ist das Aufhören der Bildung eines Niederschlages, im ersteren Falle das Anfangen derselben zugleich das Ende der Maassoperation.

Digitized by Google

Zur eigenen Prüfung der Methode wurde eine frisch destillirte Blausäure stark mit Wasser verdünnt und davon zu den verschiedenen Operationen mit der Pipette gleiche Mengen abgestochen. Um dies gefahrlos zu thun, wurde eine Pipette am oberen Ende mit einem Kautschukrohre und Quetschhahn, und darüber, in der Kautschukröhre steckend, mit einem Glaubersalzkalkröhrchen versehen (Fig. 113). Indem man den Quetschhahn öffnet, saugt man an bis über die Marke, lässt durch passendes Oeffnen des Hahnes bis an den Nullpunkt der Theilung zurücklaufen, und lässt nun in ein passendes Gefäss die ganze Menge ablaufen. Man hat dies an den Griffblättchen des Quetschhahns ganz in seiner Gewalt bis auf die Breite eines Haares. Statt einer Vollpipette musste man hier eine graduirte anwenden.

Fig. 113.

Pipette zu Blausäure.

Aus der Rubrik dieses Paragraphen geht hervor, dass 0·54 g, oder wenn wir eine so verdünnte Blausäure mit reinem Wasser im specifischen Gewichte gleichstellen, 0·54 cbcm abzumessen sind, wenn 1 cbcm Silberlösung 1 Proc. Blausäure vorstellen soll. Da jedoch die Blausäure nicht viele Procente halten konnte, so wurde die zehnfache Menge oder 5·4 cbcm Blausäure ablaufen gelassen. Sie forderte bis zur leichten Trübung

9·1 cbcm Silberlösung = 0·91 Proc. Blausäure.

Nun wurden 10·8 cbcm Blausäure ablaufen gelassen, sie forderten

18·2 cbcm Silberlösung = 0·91 Proc. Blausäure.

Jetzt wurden 10 cbcm Blausäure ablaufen gelassen, ganz mit Silberlösung gefällt und das Cyansilber auf einem Filtrum gesammelt, dem ein anderes an Gewicht gleich gemacht war. Nach dem Auswaschen wurden beide Filter neben einander in einem warmen Raume getrocknet bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfand. Das Cyansilber wog 0·454 g.

1 At. Cyansilber (133·97) entspricht 1 At. Blausäure (27); folglich sind 0·454 g Cyansilber $= \frac{0{\cdot}454 \cdot 27}{133{\cdot}97} = 0{\cdot}0915$ g Blausäure. Da diese in 10 cbcm enthalten waren, so sind sie = 0·915 Proc. Blausäure. Es ist also auch hier die vollkommenste Uebereinstimmung zwischen Maass- und Gewichtsmethode, nur dass das erste Resultat in ungefähr 5 Minuten gewonnen ist.

In gleicher Art, wie die wässerige Blausäure, kann auch das officinelle Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser auf seinen Gehalt an Blausäure geprüft werden. Häufig ist jedoch dieses Wasser trüb, was die Beurtheilung des Endes der Operation etwas erschwert. Man setzt deshalb so viel starken Weingeist zu, bis die Trübung verschwunden ist.

Digitized by Google

Im Falle das Wasser klar ist, hat man diesen Zusatz nicht nöthig. Bei der wässerigen Blausäure fanden wir 5·4 cbcm als eine passende Grösse zur Probe. Die Cubikcentimeter Silberlösung werden dann durch 10 dividirt, oder das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt.

Bei Bittermandelwasser nimmt man wegen seines geringen Gehaltes die 100fache Menge von 0·54 g oder 54 cbcm und rückt das Komma nachher um zwei Stellen links.

54 cbcm *Aq. Amygdal. amar.* mit Aetzkali und Weingeist versetzt, erforderten in zwei Proben

1. 9·8 cbcm,
2. 9·85 cbcm $^1/_{10}$- Silberlösung.

Dies entspricht also einem Gehalte von Blausäure:

1. 0·098 Proc.
2. 0·0985 „

Da das *Aq. Amygdal. amar.* mit Weingeistzusatz bereitet wird, so ist sein specif. Gewicht meistens 0·9856, und um 54 g abzupipettiren, müsste man $\frac{54}{0{\cdot}9856} = 54{\cdot}8$ cbcm abmessen. Es würde dies den oben gefundenen Gehalt auf 0·099 Proc. erhöhen, wenn man auf Gewicht bezieht. Die *Pharm. boruss. ed.* VI. verlangte einen Gehalt von $^2/_3$ Gran wasserleerer Blausäure auf die Unze oder 0·139 Proc. Es ist aber erfahrungsmässig, dass, wenn man genau nach der Vorschrift arbeitet, diese Stärke äusserst selten erreicht wird. Die Messung dieses destillirten Wassers gibt im Erkennen nicht die Schärfe, wie reine destillirte Blausäure.

Um seine Methode auch den Pharmaceuten zugänglich zu machen, welche in der Mehrzahl nicht mit Grammgewicht und Cubikcentimeterbüretten versehen waren, hat Liebig die Probeflüssigkeit auf Unzen und Grane gestellt; doch hat dies jetzt kein Interesse mehr, wo das Grangewicht abgeschafft ist. Besitzt der Apotheker keine Bürette, so kann er auch die verbrauchten Mengen nach Gewicht bestimmen, wozu die oben (S. 58) gezeichnete Flasche sehr bequem ist.

Ebenfalls zur Bestimmung des Cyans im Cyankalium wird die Methode mit Erfolg angewendet. Man lässt in diesem Falle den Zusatz von Aetzkali weg.

Man wägt 5 g des Salzes ab, löst zu 500 cbcm auf, in welchem Falle jeder Cubikcentimeter 0·010 g des rohen Salzes enthält. Nimmt man von dieser Lösung mit der Pipette 10 cbcm, so enthalten diese 0·100 g des Salzes.

Man bringt die klare, nöthigenfalls filtrirte Lösung unter die Bürette und lässt Silberlösung bis zur erscheinenden Trübung einlaufen.

Es ist zu bemerken, dass, wenn das Cyankalium Spuren von Schwefelkalium enthält, welches von dem Gehalte der Pottasche an schwefel-

Digitized by Google

saurem Kali herstammt, die Flüssigkeit sich etwas färbt und trübt. Man kann dies beseitigen, wenn man der ganzen Lösung vorher einige Tropfen Zinkvitriollösung zusetzt und dann filtrirt.

Nach der Rubrik wären 1·302 g Salz aufzulösen, wenn die Cubikcentimeter Silberlösung direct die Prozente von Cyankalium anzeigen sollen. Da unsere Flüssigkeit nur $^1/_{100}$ Salz enthält, so müsste man 130·2 cbcm abmessen, damit ebenfalls die verbrauchten Cubikcentimeter direct Procente anzeigen.

Würde man 13 cbcm abmessen, so hätte man die Cubikcentimeter mit 10 zu multipliciren, um den Procentgehalt zu erhalten.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden 5 g abgewogen, zu 500 cbcm gelöst, und von dieser Flüssigkeit mit der Pipette abgemessen.

1. 10 cbcm = 3·8 cbcm $\frac{1}{10}$ Silberlösung.
2. 20 „ = 7·6 „ „ „
3. 30 „ = 11·5 „ „ „
4. 40 „ = 15·2 „ „ „
5. 13 „ = 4·95 „ „ „
6. 130 „ = 49·4 „ „ „

Die übereinstimmenden

Nummern 1, 2 und 4 geben 49·4836 Proc.
Nummer 5 gibt 49·5 „
„ 6 „ 49·4 „

Es zeigte dies Cyankalium also noch nicht einmal die Hälfte seines Gewichtes an reiner Substanz.

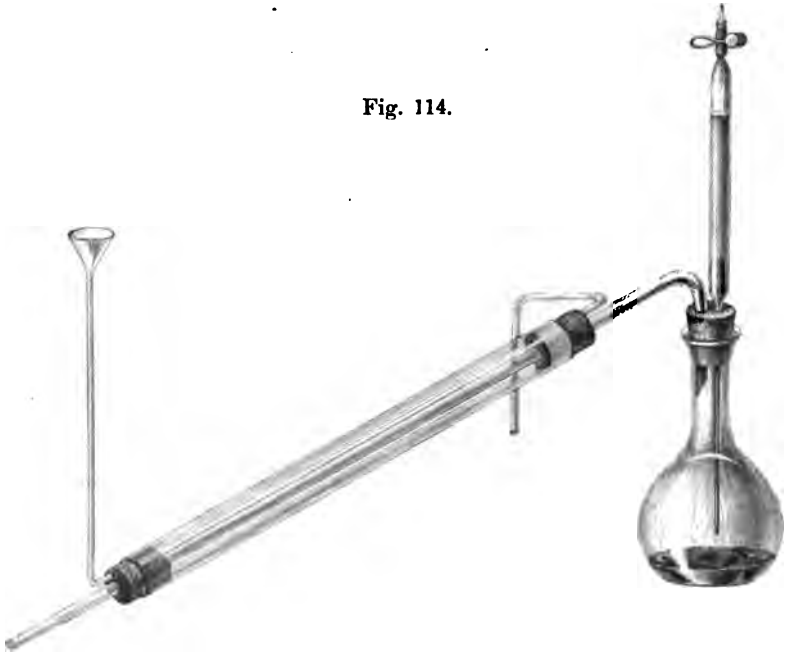
Die Bestimmung des Cyangehaltes der löslichen Cyanide von Metallen, wie Quecksilbercyanid, und der löslichen Doppelcyanüre kann nicht direct nach der Methode ausgeführt werden, sondern es muss der Blausäuregehalt erst durch eine Destillation isolirt werden. Da aber die Blausäure durch Gegenwart freier Säuren leicht theilweise in Ameisensäure übergeht, so ist es nothwendig, dass zu keiner Zeit der Destillation überschüssige Säure vorhanden sei. Es wird dies leicht durch einen Apparat bewirkt, welchen Carl Mohr[1]) zu diesem Zwecke angegeben hat (Fig. 114). Der kleine Destillationskolben trägt einen doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Oeffnung die Destillationsröhre, durch die andere eine mit reiner Salzsäure gefüllte, in eine lange Spitze ausgezogene Glasröhre geht. Diese ist oben mit einem Kautschukröhrchen verbunden, welches mit Quetschhahn geschlossen ist, und ein kleines gläsernes Saugröhrchen trägt. Nachdem man die zu analysirende Substanz abgewogen und in das Kölbchen gebracht hat, saugt man die Pipettenröhre voll reiner Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, und befestigt das Kölbchen an den Kork. Man erhitzt die Flüssigkeit zum gelinden

[1]) Liebig's Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110.

Digitized by Google

Kochen, und lässt nun Salzsäure tropfenweise hineinfallen. Dieselbe wird von dem Uebermaasse der Cyanverbindung gebunden und die Blausäure destillirt mit Wasser über. Man erreicht in dieser Art, dass während der Destillation niemals freie Salzsäure vorhanden ist, und dass

Fig. 114.



Destillation der Blausäure.

gegen Ende der Operation, wo die Salzsäure in Ueberschuss vorhanden sein muss, keine Blausäure mehr da ist. Bei guter Abkühlung der Kühlröhre kann man das Ende der Destillationsröhre noch in vorgelegtes verdünntes Aetzkali eben eintauchen lassen. Gegen Ende zieht man die Auffangflasche etwas ab, und lässt durch das nachkommende Wasser die Röhre ausspülen.

Man erhält den ganzen Cyangehalt in Gestalt von Blausäure an Kali gebunden, also als Cyankalium, dessen Gehalt man in bekannter Weise mit Silberlösung bestimmt.

b. Durch Kupferlösung.

Eine dieser Bestimmungsmethode ganz parallel laufende ist von Carl Mohr[1]) angegeben worden.

[1]) Liebig's Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 198 u. Bd. 95, S. 110.

Digitized by Google

Wenn man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten blausäurehaltigen Flüssigkeit eine Lösung eines Kupferoxydsalzes zufügt, so verschwindet die blaue Farbe des Kuperoxyd-Ammoniaks, weil sich das farblose Kupfercyanür, Cu_2Cy, und etwas Harnstoff bildet. Jeder Tropfen Kupferlösung erzeugt einen azurblauen Flecken, der beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, und führt man die Operation in einer weissen Porzellanschale aus, so lässt sich die leiseste Spur der blauen Farbe auf dem weissen Untergrunde mit der grössten Schärfe erkennen. Anfangs verschwindet die blaue Farbe augenblicklich, gegen Ende aber etwas langsamer, und man hat erst die verbrauchten Volumina zu notiren, wenn die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Augenblicke dieselbe Farbe zeigt; alsdann verschwindet sie nicht wieder.

Die Bildung des Harnstoffs oder des cyansauren Ammoniaks setzt natürlich die gleichzeitige Entstehung von Blausäure voraus, gerade wie bei der Einleitung von Chlorgas in Kali Chlorsäure und Chlorwasserstoff, resp. Chlorkalium entsteht. Es ist einleuchtend, dass die Bildung derselben auf die Methode der Blausäurebestimmung von Einfluss sein muss. Liebig hat gefunden, dass die Menge der verbrauchten Kupferlösung für eine und dieselbe Menge Blausäure sich nicht gleich bleibe, sondern mit der Menge und Koncentration des Ammoniaks ändere. Mit der Silbermethode verglichen zeigte die Kupferlösung immer etwas mehr Blausäure in der Lösung an, als ursprünglich darin vorhanden war. So wurden zu 40 cbcm Blausäure verbraucht:

Silberlösung	Kupferlösung
12 cbcm	12·8 cbcm
12 „	13 „
12·2 „	13·4 „
11·9 „	12·9 „
Mittel: 11·05 cbcm	13·02 cbcm

Bei gewissen Koncentrationen und in Fällen, wo sich das Cyan und die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zersetzen, gibt Liebig zu, dass sie eben so genaue Resultate wie die Silberlösung geben könne. Die Analysen der zusammengesetzten Cyanverbindungen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110), welche Carl Mohr mittheilt, gaben ausgezeichnet stimmende Zahlen.

Die Kupfermethode hat demnach wegen Möglichkeit abweichender Zersetzung einen Nachtheil gegen die Silbermethode, dagegen ist die Beurtheilung des Endes der Operation in trüben Flüssigkeiten, wie bei Bittermandelwasser, schärfer als bei der Silbermethode. Beide Methoden aber sind nicht für sich selbst in ihren Angaben ganz konstant, denn die blaue Kupferfarbe bleicht oft nach einiger Zeit wieder aus, und ein

Digitized by Google

beginnender weisser Niederschlag löst sich oft nach einiger Zeit wieder auf, nachdem man schon das Resultat notirt hat.

Chlor.

a. Durch Silberlösung.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Silber-lösung ⩵ 1 Pc. Subsz.	1 cbcm Silber-lösung ist gleich
112. Chlor	Cl	35·46	0·3546 g	0·003546 g
113. Chlorkalium .	Cl K	74·57	0·7457	0·007457
114. Chlornatrium	Cl Na	58·46	0·5846	0·005846
115. Chlorammo-nium	$Cl N H_4$	53·46	0·5346	0·005346
Jede Chlorverbin-dung mit 1 At. Chlor	Gewöhnliche Formel	Gewöhnl. At.-Gew.	$^1/_{100}$ Atom	$^1/_{10000}$ Atom

Das Chlor in Verbindung mit basischen Metallen, mit denen es Salze bildet, kann am vollständigsten durch eine titrirte Silberlösung gefällt werden. Da es durch doppelte Zersetzung mit dem Silber sich zu Chlorsilber vereinigt, so muss es in der zu fällenden Verbindung in gleicher Art vorhanden sein wie in dem Chlorsilber. Ist das Chlor mit einem Körper in Verbindung, welcher in seinen chemischen Beziehungen sehr vom Silber abweicht, so kann es nicht mit Silbersalzen gefällt werden. So z. B. nicht im Chlorkohlenstoff, Chlorphosphor. In der Chlorsäure ist das Chlor nur die Grundlage einer Sauerstoffsäure, und kann ebenfalls nicht als Chlorsilber gefällt werden. Bei der grossen Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und in Salzlösungen mit Sauerstoffsäuren sieht man die Fällung des Silbers als vollständig an. Das Chlorsilber ist jedoch merkbar löslich in Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium. Allein diese Verbindungen können bei unseren Operationen im letzten Augenblicke gar nicht mehr vorhanden sein, weil wir gerade eine vollständige Zersetzung der Chlormetalle bewirken.

Digitized by Google

Die Silberlösung, welche zu diesen Fällungen dient, ist die gewöhnliche zehntelnormale mit $^1/_{10}$ Atom = 10·797 *g* Silber im Liter. Zu der folgenden Methode muss sie neutral sein, und es ist desshalb zweckmässig, dass man die ganze Menge neutral darstelle. Das gewalzte und genau abgewogene Silber wird in reiner Salpetersäure gelöst, wobei das Gefäss mit einem concaven Glase bedeckt ist, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Nachdem die Lösung vollständig stattgefunden, spritzt man das Deckglas mit destillirtem Wasser in die Flüssigkeit ab, und lässt ohne Kochen an einem warmen Orte oder im Sandbade zur Trockene verdampfen und erhitzt bis zum anfangenden Schmelzen. Man löst in destillirtem Wasser auf und spült mit reichlichem Abwaschen in die Literflasche, die man bis an die Marke anfüllt und dann den Inhalt durch Umschütteln innig mischt.

Als Gegenflüssigkeit bereitet man sich eine Kochsalzlösung, welche $^1/_{10}$ Atom = 5·846 *g* trocknes Kochsalz im Liter enthält. Das Nähere zur Bereitung dieser Flüssigkeit wird später unter Silberanalyse mitgetheilt werden.

Die Atomgewichte des Silbers und des Chlors sind diejenigen, welche mit der grössten Schärfe bekannt sind. Sie sind sogar durch Fällungen geprüft und festgestellt worden, also durch dieselbe Operation, womit wir sie in Anwendung ziehen. Wenn man reine Substanzen anwendet, so sind die richtig bereiteten Probeflüssigkeiten ganz gleichwerthig, d. h. sie zersetzen sich zu gleichen Volumen.

Zwei sehr genau getheilte Quetschhahnbüretten wurden neben einander aufgestellt, und aus jeder 30 cbcm in ein reines Glas ablaufen gelassen. Als nach tüchtigem Umschütteln und Erwärmen die Flüssigkeit sich abgeklärt hatte, wurden zwei Portionen in zwei Reagenzgläser klar abgegossen. Zu der einen wurde 1 Tropfen Silberlösung, zu der anderen 1 Tropfen Kochsalzlösung hinzugesetzt; es zeigte sich in keiner im ersten Augenblicke eine sichtbare Trübung. Man erhält also aus reinen Materialien mit richtigen Gewichten und gleichgetheilten Büretten übereinstimmende Flüssigkeiten und richtige Erscheinungen. Die Bestimmung des gebundenen Chlors durch vollständige Fällung mit Silber kann demnach zu richtigen Resultaten führen, allein sie ist sehr zeitraubend, und weit davon entfernt, den Ansprüchen an eine maassanalytische Operation zu genügen. Will man durch eine vollständige Fällung mit Silber das Chlor bestimmen, so verfährt man in der folgenden Art.

Man löst in einem Stöpselglase die gewogene Chlorverbindung in destillirtem Wasser auf, setzt etwas reine Salpetersäure zu, und lässt aus der bis Null gefüllten Bürette Silberlösung einlaufen, indem man fortwährend umschüttelt. So lange man an der Oberfläche der Flüssigkeit deutliche weisse Niederschläge sich bilden sieht, fährt man mit Eingiessen fort. Es tritt jedoch bald ein Zeitpunkt ein, wo man den sich bildenden Niederschlag nicht mehr von dem bereits schwebenden unterscheiden kann,

Digitized by Google

weil der erste jeden Augenblick dünner, der letzte immer stärker wird. Es bleibt dann nichts übrig, als die Flüssigkeit sich abklären zu lassen. Dies kann durch Erhitzen bis nahe zur Kochhitze, noch besser aber durch Erwärmen im Sand- oder Wasserbade geschehen. Der Niederschlag ballt sich fester zusammen, und nimmt durch Schütteln die noch schwebenden Theilchen in sich auf, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass sie bläulich durchschimmern lässt und dass man einen neuen Niederschlag wieder erkennen kann. Man lässt nach dem Erkalten wieder Silberlösung eintropfen, schüttelt leise im Kreise herum und fährt so fort, bis man nicht mehr deutlich wahrnehmen kann. Alsdann muss man wieder absetzen lassen, und zwar vollständiger als das erstemal, weil nun neue Trübungen immer schwächer werden. Die Fällung erscheint auch nicht mehr sogleich, sondern erst dann, wenn die Flüssigkeit einige Augenblicke ruhig gestanden hat, indem sich dann erst Substanz genug begegnet ist, um eine Fällung zu veranlassen. Der letzte Moment der Operation ist der unangenehmste, weil es sehr schwer ist, nichts zu sehen, und zuletzt doch nichts mehr zu beobachten ist. Man bleibt deshalb immer unsicher, ob man nicht einige Tropfen zu viel zugegeben habe. Gegen diese Art der Chlorbestimmung gebe ich immer einer Gewichtsbestimmung durch Fällung und Wägung des Chlorsilbers den Vorzug.

b. Durch Silberlösung mit neutralem chromsaurem Kali als Indicator, vom Verfasser.

Wenn man zu einem neutralen Chlormetalle einige Tropfen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali setzt, so ensteht bei Zusatz der neutralen Silberlösung nicht eher chromsaures Silberoxyd als bis die letzte Spur des Chlors durch das Silber gefällt ist. Das gebildete chromsaure Silberoxyd ist blutroth, erscheint in einer schwach gelblichen Flüssigkeit sehr deutlich und verschwindet, so lange Chlormetall vorhanden ist, beim Umschütteln augenblicklich. Man ist deshalb über die zur Fällung nöthige Menge kaum um einen Tropfen im Unklaren. Wenn die Operation vollendet ist, hat die Flüssigkeit und der Niederschlag eine deutlich röthliche Färbung. Noch schlagender würde die Erscheinung sein, wenn das chromsaure Kali selbst farblos wäre, und ich hatte zu diesem Zwecke einmal das arsensaure Natron in Anwendung gezogen. Es ist viel besser als das phosphorsaure, weil das arsensaure Silberoxyd eine dunkle braunrothe Farbe hat, es steht jedoch dem chromsauren Kali trotz der gelblichen Farbe dieses Salzes weit nach, weil die blutrothe Farbe des Niederschlages mehr in die Augen fällt. Um zunächst den Parallelismus beider Lösungen unter Zusatz von chromsaurem Kali zu prüfen, wurden wieder zwei Büretten in der Etagère neben einander gestellt und beliebige Mengen Kochsalzlösung auslaufen gelassen, und dann

Digitized by Google

unter Beachtung der rothen Färbung mit Silberlösung gemessen. Nachdem eine Operation vollendet war, wurden beide Röhren abgelesen und notirt, und die neue Flüssigkeit in die bereits gebrauchte hineingelassen.

$^1/_{10}$ Kochsalzlösung.	$^1/_{10}$ Silberlösung.
4·2 cbcm	4·3 cbcm
6·7 „	6·8 „
11 „	11·1 „
12 „	12·1 „
17·75 „	17·75 „
18·2 „	18·3 „
25·85 „	25·95 „
26 „	26·1 „

Es waren also konstant von der Silberlösung $^1/_{10}$ cbcm mehr verbraucht worden, und dies war diejenige Menge, welche über den eigentlichen Fällungsprocess hinaus nothwendig war, um die Anzeige zu geben. Wenn man von der Kochsalzlösung einen Tropfen in die geröthete Flüssigkeit einlaufen liess, um die canariengelbe Farbe wieder herzustellen, so standen beide Büretten vollkommen gleich. Jede der obigen in einer Horizontallinie stehenden zwei Zahlen sind eine vollständige Analyse und, wegen der Gleichheit der Zahlen, mit richtigen Resultaten. Es konnte nach solchen Vorgängen gar nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Methode zu directen Analysen anwendbar sei.

Wenn salpetersaures Silber mit neutralem chromsaurem Kali zusammenkommt, so entsteht chromsaures Silberoxyd, ein in Wasser fast unlösliches Salz von lebhaft rother, dem Blute ähnlicher Farbe. Wird aber das chromsaure Silberoxyd mit einer Auflösung eines Chlormetalles übergossen, so setzt es sich sogleich in Chlorsilber und ein lösliches chromsaures Salz um. Das chromsaure Silberoxyd ist in freien Säuren löslich, kann also in sauren Lösungen gar nicht entstehen, und es ist dies der Grund, warum die Silberlösung neutral sein muss. Dagegen findet die Umsetzung auch in alkalischen Lösungen, welche überschüssiges kohlensaures Natron enthalten, statt, jedoch dürfen diese aus einem anderen Grunde nicht viel von diesem Salze enthalten. Es entsteht nämlich alsdann kohlensaures Silberoxyd, welches sich zwar auch mit Chlormetallen umsetzt, da es aber keine besonders auffallende Farbe hat, unseren Zwecken nicht entspricht. Daraus geht denn hervor, dass die zu prüfenden Flüssigkeiten sowie die Silberlösung möglichst neutral sein müssen. Die Silberlösung wird ein- für allemal neutral dargestellt. Hat man ein lösliches Chlormetall unter Händen, welches neutral ist, so bleibt die Flüssigkeit auch durch die Zersetzung neutral, und man kann ruhig bis zu Ende fortgehen. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch, wie Pottasche, Soda, so muss der grösste Theil des kohlensauren Alkalis durch eine unschädliche Säure, Salpetersäure oder Essigsäure, weggenommen werden,

Digitized by Google

wozu man sich des Lackmuspapiers als Hülfe bedient. Sauer darf die Flüssigkeit in keinem Falle werden, weil sie alsdann von selbst eine röthliche Farbe annimmt und chromsaures Silberoxyd sich gar nicht oder sparsam niederschlägt. Während des Fällens muss die Flüssigkeit eine schwach rein canariengelbe Farbe haben, und an den Einfallstellen des Silbers dunkelrothe Flecken zeigen. Eine schwache Alkalität schadet weniger, weil das chromsaure Silberoxyd neben dem kohlensauren Silberoxyd sehr gut wahrgenommen werden kann.

Die Menge des zuzusetzenden chromsauren Kalis wurde niemals ganz gleich genommen, und dennoch übereinstimmende Resultate erhalten. Man nehme im Allgemeinen nur 4 bis 5 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsaurem Kali. Bei stärkerem Chlorgehalt erscheint anfänglich gar keine rothe Färbung, gegen Ende aber um so deutlicher, da der Abstich gegen das farblose Chlorsilber sehr deutlich ist. Hat man zuviel chromsaures Kali genommen, so ist der Farbenwechsel von roth gegen gelb nicht so deutlich. Bei Lampen- oder Gaslicht sind die Versuche sehr scharf, weil dann die gelbe Farbe, aber nicht die rothe, verschwindet. Wenn man zuviel Silber hinzugelassen und eine stark rothe Färbung erzeugt hat, so kann man den Versuch wieder durch $^1/_{10}$-Kochsalzlösung in Ordnung bringen. Man lässt tropfenweise aus der in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Quetschhahnbürette die Kochsalzlösung eintröpfeln, bis die rothe Farbe auf einmal wieder weicht oder bis ein neuer Tropfen keine hellgelbe Färbung mehr in der Flüssigkeit wahrnehmen lässt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Kochsalzlösung zieht man der Silberlösung als gleichwerthig geradezu ab.

Um die Genauigkeit der Resultate zu prüfen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

0·2 g chemisch reines abgeknistertes Kochsalz erhielten 34·4 cbcm Silberlösung, und dagegen 0·1 cbcm Kochsalzlösung. Dies macht 34·3 cbcm Silberlösung = 0·2005178 g Kochsalz.

0·2 g reines Chlorkalium, zweimal in gerade richtiger Färbung ausgefällt, erforderten:

1. 26·8 cbcm Silberlösung.
2. 26·8 „ „

Dies gibt jedesmal 26·8 × 0·007457 = 0·19985 g Chlorkalium.

0·2 g Salmiak erforderten 37·35 cbcm Silberlösung.

0·2 g Salmiak von 37·35 bis 74·6 cbcm = 37·25 cbcm Silberlösung.

Der erste Versuch gibt 0·19945 g; der zweite 0·199138 g Salmiak.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass die alkalischen Chloride mit grosser Schärfe nach dem Verfahren bestimmt werden können. Eigentlich wird nur der Chlorgehalt bestimmt und die Natur der Basis aus anderweitigen Anzeigen erschlossen. Dasselbe findet auch bei der Bestimmung des Chlors durch Wägung des Chlorsilbers statt. Die Ueberschrift des Paragraphen besagt auch nichts als eine Chlorbestimmung. Um von dem Verfahren eine Anwendung auf Substanzen von unbekanntem

Digitized by Google

Gehalt zu machen, wurden Pottasche, rohes Glaubersalz, Harn, Brunnenwasser, Mineralwasser und ähnliche Gegenstände mit dem besten Erfolge untersucht.

Chlorbaryum und Chlorblei kann man auch durch neutrales schwefelsaures Kali oder Glaubersalz vollkommen zersetzen und ohne Filtration zu Ende messen. Zink und Kalksalze bedürfen keiner Vorbereitung, da sie mit Chromsäure in verdünnten Lösungen keine Niederschläge geben.

Die koncentrirte Kochsalzlösung.

Diese Lösung ist merkwürdig durch ihren konstanten Gehalt an Kochsalz bei sehr verschiedenen Temperaturen. Sie wurde deshalb auch zum Darstellen titrirter Kochsalzlösungen nach Volum benutzt, statt dass man das Kochsalz abwog. Speciell ist sie von Liebig in seiner Abhandlung über die Bestimmung des Harnstoffs (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 308) empfohlen worden. Die Stärke dieser Lösung ist von verschiedenen Chemikern aufs Genaueste bestimmt worden. Das specifische Gewicht wurde von Karsten zu 1·2046, von Anthon zu 1·205 angegeben.

Als Mittel von vier Versuchen, die mit jenen von Fuchs und Fehling übereinstimmen, gab Liebig den Gehalt von 10 cbcm zu 3·184 g Kochsalz an.

Die koncentrirte Kochsalzlösung wurde aus klarem würfeligen Steinsalze (*Sal Gemmae*) und destillirtem Wasser dargestellt. Dieses Salz zeigte mit keinem Reagenz die geringste Spur einer fremden Beimischung, und wurde in der Luft nicht im Geringsten feucht. Es wurde ein Ueberschuss klarer Steinsalzwürfel mit destillirtem Wasser in einem Glase öfters umgeschüttelt. Die vollständige Sättigung erforderte mehrere Tage, indem man beim Bewegen immer wieder am Boden schwerere Lösungen bemerkte, die sich durch ihre verschiedene Lichtbrechung zu erkennen gaben. Die untersuchte Lösung hatte über vier Monate auf dem Steinsalze gestanden, und war also zuverlässig gesättigt, sowie man auch beim Umschütteln keine Schlieren mehr bemerkte.

Auf einer im Gleichgewichte stehenden Wage wurden 5 cbcm aus einer Pipette in ein kleines Glas laufen gelassen und dann abgewogen. Sie wogen 6·021 g. Dies gibt das specifische Gewicht zu $\frac{6{\cdot}021}{5} = 1{\cdot}2042$, als sehr nahe übereinstimmend mit den obigen Angaben. Diese 5 cbcm wurden mit destillirtem Wasser zu 500 cbcm verdünnt, umgeschüttelt, und daraus die Proben herausgezogen. Sie wurden mit chromsaurem Kali versetzt und mit Zehntelsilberlösung bis zum Erscheinen der rothen Farbe gefällt.

1. 25 cbcm erforderten 13·6 cbcm Silberlösung;
2. 100 cbcm erforderten 54·5 cbcm Silberlösung.

Digitized by Google

Nro. 1 gibt für die 500 cbcm 20 mal 13·6 = 272 cbcm Silberlösung und Nro. 2 gibt 5 mal 54·5 = 272·5 cbcm.

Nehmen wir von beiden Versuchen das Mittel zu 272·25 cbcm Silberlösung, so geben diese, auf Kochsalz berechnet, 1·59157 g Kochsalz in 5 cbcm; also in 10 cbcm 3·18314 g, welches mit obigen Angaben sehr genau übereinstimmt. Die Messung des Kochsalzes durch Fällung mit Silber ist weit leichter, schneller und sicherer auszuführen, als die Eindampfung der Lösung und vollständige Entwässerung des Salzes durch Erhitzen.

Um mit dieser gesättigten Lösung Zehntelflüssigkeit zu bereiten, würde man die eben erhaltenen Resultate benutzen. 5 cbcm der koncentrirten Salzlösung zersetzen 272·26 cbcm Silberlösung; die Frage ist, wie viel zersetzen 100 cbcm?

$$272{\cdot}25 : 5 = 1000 : x;\ x = \frac{5000}{272{\cdot}25} = 18{\cdot}37 \text{ cbcm.}$$

Man pipettirt demnach 18·37 cbcm Kochsalzlösung heraus, und verdünnt sie in der Literflasche bis an die Marke. Der Versuch wurde mehremal mit vollkommen gleichbleibendem und richtigem Erfolge gemacht. Gleichwohl ist es ungleich sicherer, die Zehntelkochsalzlösung aus gewogenem gekörnten *Sal Gemmae* zu bereiten.

c. Durch Quecksilberoxydlösung.

Diese Chlorbestimmung ist von Liebig[1]) angegeben und vorzugsweise für die Bestimmung des Kochsalzgehaltes im Harn empfohlen und angewendet worden. Sie gründet sich darauf, dass salpetersaures Quecksilberoxyd in einer Harnstofflösung einen dicken weissen Niederschlag erzeugt, Quecksilberchlorid aber mit Harnstoff keine Fällung gibt. Wenn man eine Chlorverbindung der Alkalimetalle mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, so setzen sich diese Salze in Quecksilberchlorid und in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base um. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit einer koncentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt erstarrt zu einer blätterigen Masse von Krystallen von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Harnstofflösung mit Kochsalz und giesst langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, so dass die Flüssigkeit so hell und durchsichtig ist, wie zuvor; ohne das Kochsalz würde sie bleibend trüb geblieben sein. Dies dauert so lange, bis das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd genau hinreicht, sich mit dem Kochsalz in Subli-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 297.

Digitized by Google

mat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weise Trübung hervor. Es ist demnach einleuchtend, dass wenn man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds kennt, welche man zu einer ein alkalisches Chlormetall enthaltenden Flüssigkeit zusetzen muss, um eine bleibende Trübung zu erhalten, man daraus die Menge des Chlors oder Chlormetalls bestimmen kann, da 1 At. Quecksilberoxyd genau 1 At. Chlor oder Chlormetall entspricht. Der Harnstoff des Harnes dient hierbei als Indicator. Da wir aber jetzt eine viel bessere und ganz sichere Bestimmung des Chlors im Harne haben, so hat diese zu ihrer Zeit ganz brauchbare Methode jedes Interesse verloren. Es wird dies Verfahren im angewandten Theil unter „Harn" mitgetheilt werden.

Ueber die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds in Wasser.

Da die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds von Einfluss auf das Resultat obiger Analyse ist, so wurde dieser Punkt einer besonderen Untersuchung unterworfen. Reines neutrales chromsaures Kali wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd gefällt, aber so, dass chromsaures Kali im Ueberschuss blieb, was an der gelben Farbe des Filtrats zu erkennen war. Dieses wurde mit einigen Tropfen Kochsalzlösung versetzt, wodurch eine schwache Opalisirung entstand. Die Flüssigkeit wurde warm gestellt, allein es schied sich doch kein Chlorsilber in Flocken ab.

Das Abwaschwasser hatte immer einen schwachen Stich ins Gelbe. Als das Pulver vollkommen ausgesüsst war, erzeugte das ablaufende Wasser mit Kochsalzlösung eine etwas stärkere Trübung, als anfangs die concentrirte Salzlauge. Es wurde ein Theil des vollkommen ausgewaschenen Salzes mit destillirtem Wasser zusammengebracht und häufig geschüttelt, dann noch 24 Stunden stehen gelassen. Es wurden 100 cbcm mit einer Pipette herausgenommen und in einem leichten Porzellantiegel verdampft. Der Rückstand wog 0·015 g. Demnach ist 1 Thl. chromsaures Silberoxyd bei 14° R. löslich in 6666·6 cbcm oder g Wasser.

Es wurde nun von dem nassen ausgewaschenen chromsauren Silberoxyd eine Quantität mit destillirtem Wasser vermischt, zum Kochen erhitzt und 10 Minuten im Kochen erhalten, die heisse Flüssigkeit auf ein Filtrum gegossen und das Durchgelaufene in die Kochflasche zurückgegossen, bis Trichter und Filtrum kochend heiss waren. Nun wurden 100 cbcm ablaufen gelassen und das Glas mit der deutlich gelb gefärbten Flüssigkeit in kaltes Wasser gesetzt. Es setzte dabei einen geringen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd ab. Die 100 cbcm hinterliessen 0·027 g chromsaures Silberoxyd. Es ist demnach das chromsaure

Digitized by Google

Silberoxyd in 3704 Thln. siedenden Wassers löslich. Für die Silberanalyse mit chromsaurem Kali geht daraus die Anwendung hervor, dass man nicht überflüssig verdünnen soll, dass man sehr verdünnte Flüssigkeiten (Brunnenwasser, Flusswasser) erst durch Eindampfen koncentriren soll, und dass man warme Flüssigkeiten nicht messen soll.

Chlor, Brom und Jod in salzartigen Verbindungen zusammen.

1 cbcm Silberlösung = 0·014343 *g* Chlorsilber.

Wenn diese drei Salzbilder alle zusammen oder je zwei zusammen in einer Verbindung vorkommen, so kann man, wegen der grossen Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens derselben, eigentliche Trennungsmethoden in den meisten Fällen nicht anwenden, sondern die Bestimmung geschieht auf indirectem Wege.

Man kann Chlor und Jod annähernd durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak und die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit des Jodsilbers trennen. Die Resultate gehören aber nicht zu den schärfsten.

Ausserdem lässt sich Jod durch sein Verhalten zu neutralem Eisenchlorid von Chlor und Brom trennen. Da ein eigentliches Eisenjodid nicht zu existiren scheint, oder sich wenigstens durch blosse Erhitzung in Eisenjodür und Jod trennt, so kann man aus einer Jodverbindung durch Destillation mit überschüssigem Eisenchlorid die ganze Menge des Jods als solches ausscheiden, in Jodkalium auffangen und mit unterschwefligsaurem Natron bestimmen.

Es bleibt auch in der Flüssigkeit eine dem Jod entsprechende Menge Eisenchlorür, welche mit Chamäleon bestimmt werden kann. Wenn demnach alle drei Salzbilder zugleich vorhanden sind, so kann man das Jod durch die genannte Methode isoliren und allein bestimmen. Wollte man im Rückstande der Destillation noch das Chlor und Brom bestimmen, so müsste man statt des Eisenchlorids schwefelsaures Eisenoxyd anwenden. Im Rückstand würde dann Chlor und Brom mit gemessenen Mengen $^1/_{10}$-Silberlösung genau gefällt, das Gewicht des Niederschlages bestimmt und nach dem folgenden Paragraphen weiter verfahren. Im Allgemeinen kommen aber die drei Salzbilder sehr selten zusammen vor, und der häufigste Fall ist jener, wo viel Chlor mit wenig Brom (Mutterlaugen der Salinen, viel Chlor mit wenig Jod (Kelp, Varec), oder viel Jod mit wenig

Digitized by Google

Chlor (künstliche Jodpräparate, unreines Jodkalium) zusammen vorkommen.

Chlor und Brom.

Diese beiden Körper können analytisch gar nicht getrennt werden. Die Löslichkeit beider Silberverbindungen in Ammoniak ist sehr wenig verschieden, und es gibt auch bis jetzt keinen Körper, welcher einen der beiden Stoffe ohne den anderen durch Destillation zu trennen erlaubte. Es bleibt also ihre Trennung, wie bisher, der indirecten Methode überlassen. Die älteste und gewöhnlichste Art der Ausführung besteht darin, dass man einen Theil von dem bromhaltigen Silberniederschlage, dessen Gewicht im Ganzen bestimmt wurde, in einem Strome von Chlorgas erhitzt, bis er keine Gewichtabnahme mehr zeigt, und aus dem ermittelten Gewichtsverluste das Brom berechnet.

Eine Modification besteht darin, dass man den gemischten Niederschlag ganz und gar in einer Kugelröhre mit Wasserstoffgas reducirt, und aus dem Gewichte des trocknen Niederschlages und jenem des darin enthaltenen metallischen Silbers das Brom berechnet, oder endlich, dass man den Niederschlag mit Zink reducirt, was jedoch Rose als ungenau verwirft.

Alle diese Operationen sind sehr mühsam; sie erfordern ein mehrere Stunden dauerndes Glühen und Entwickeln des Chlorgases, sowie viele Wägungen, und dürfen nur mit kleinen Mengen Substanz ausgeführt werden, wenn die Operation nicht Tage lang dauern soll. Dabei wird von einem Theile auf das Ganze geschlossen und der Fehler in jedem Falle multiplicirt.

Eine wesentliche Verbesserung hat die Methode durch Fehling erhalten, welcher fand, dass bei theilweiser Fällung der Chlor- und Bromverbindung mit Silber der ganze Bromgehalt in dem ersten Niederschlage enthalten sei. Denn obschon Chlor grössere Affinität zu den Erd- und Alkalimetallen und in der Glühhitze auch zum Silber hat, als das Brom, so veranlasst dennoch bei gewöhnlicher Temperatur die grössere Unlöslichkeit des Bromsilbers gegen das Chlorsilber einen allmäligen Austausch, bis alles Brom gefällt ist.

Es gehört deshalb zur vollständigen Fällung eine längere Digestion des Niederschlages und öfteres Umschütteln, damit alles Brom wirklich in den Niederschlag komme. Warum Fehling eine Erwärmung des Niederschlages in der Flüssigkeit vermieden haben will, lässt sich nicht finden, da eine solche bei genügender Verdünnung und späterer Abkühlung die Zersetzung nur beschleunigen kann.

Digitized by Google

Fehling behandelt nun einen bestimmten Theil des gewogenen Niederschlages in einer Kugelröhre mit Chlorgas in bekannter Weise.

Um diese so langwierige, auch leicht zu Täuschungen und Fehlern führende Methode, wenn unzersetzte Bromsilberüberreste umhüllt bleiben, zu vermeiden, habe ich die Sache gerade umgekehrt [1]). Man wäge das reine Silber, was zur Fällung genommen wird, und wende dies ganz an. Bestimmt man nun noch das Gewicht des aus dem Silber erhaltenen Niederschlages, so hat man alle Data, um das Brom zu berechnen. Es lässt sich nicht leicht ein Körper reiner darstellen und schärfer abwägen, als reines ausgewalztes Silber. Nachdem man das Silber in derjenigen Menge abgewogen hat, dass es in jedem Falle hinreicht, den ganzen Bromgehalt und noch einen Theil des Chlorgehaltes zu fällen, bringt man es in eine Kochflasche, löst es in verdünnter Salpetersäure ohne Verlust auf und fügt die zu untersuchende Flüssigkeit gewogen, oder gemessen, hinzu. Man lässt das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrütteln stehen und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Das kann mit oder ohne Filtration geschehen. Im ersten Falle bringt man den ganzen Niederschlag auf ein Filtrum, dem man ein anderes von demselben Papiere ganz gleich gemacht hat. Nach gehörigem Auswaschen trocknet man beide Filter in demselben Raume, zuletzt bei mindestens 120° C. (96° R.), legt beide zwischen zwei Paar ganz gleich gemachten Uhrgläsern auf die Wage, und bestimmt das Mehrgewicht des mit dem Niederschlage versehenen Filters.

Ohne zu filtriren lässt man die Flüssigkeit in einem vorher gewogenen Porzellantiegel absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mehremal mit einem Quetschhahnheber ab, bis das Wasser auf Platinblech keine Flecken mehr lässt, trocknet dann aus und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Da von dem Silberniederschlag immer kleine Theilchen auf der Oberfläche schwimmen, so hat man Sorge zu tragen, dass man mit dem Heber nur den mittleren Theil herausziehe.

Man hat demnach zwei Thatsachen: 1) das absolute Gewicht des brom- und chlorhaltigen Silberniederschlages durch unmittelbare Wägung; 2) das Gewicht des darin enthaltenen Silbers aus der zur vollständigen Fällung beider Körper verwendeten Silbermenge.

Wir gelangen nun durch folgende Betrachtung zur Berechnung des Broms und des Chlors in der Verbindung.

Bei der gleichen Menge Silber wiegt Bromsilber mehr als Chlorsilber, und zwar gerade so viel, als das Atom Brom schwerer ist, als das Atom Chlor, nämlich 80 weniger 35·46 oder 44·54.

187·97 Bromsilber geben, wenn man durch einen Strom Chlor das Brom in der Hitze austreibt, 143·43 Chlorsilber. Wir machen diese letzte Operation nicht, sondern berechnen die Menge des Chlorsilbers aus

---

[1]) Liebig's Annal. d. Chem. u. Pharm. 93, 76.

Digitized by Google

dem Gewicht des angewandten reinen Silbers. Da 107·97 Silber 143·43 Chlorsilber geben, so ist

$$107{\cdot}97 \,.\, x = 143{\cdot}43, \text{ woraus } x = 1{\cdot}328.$$

Man hat also das angewandte Silber mit 1·328 zu multipliciren, um die entsprechende Menge Chlorsilber zu erhalten. Zieht man diese berechnete Menge von der gewogenen Menge des Bromchlorsilbers ab, so erhält man die Differenz, aus der man das Brom leicht berechnet. Da auf 44·54 Diff. 1 At. Brom = 80 kommt, so ist die gefundene Differenz mit $\frac{80}{44{\cdot}54}$ oder mit 1·796 zu multipliciren, um das Brom in Grammen zu erhalten.

Der Niederschlag mag so viel Chlorsilber wie immer enthalten, dies hat auf das Resultat keinen Einfluss; denn wäre er reines Chlorsilber, so würde er so viel wiegen, als die Berechnung aus dem Silber ergibt; es würde dann keine Differenz erscheinen und folglich wäre auch der Bromgehalt gleich Null.

In gleicher Art kann man auch den Chlorgehalt berechnen. Die Differenz 44·54 ist proportional einem Atom Chlor. Es ist also auch hier

$$44{\cdot}54 : 35{\cdot}46 = \text{Diff.} : \text{Chlor},$$

$$\text{also Chlor} = \frac{\text{Diff.}\ 35{\cdot}46}{44{\cdot}54} = 0{\cdot}796 \text{ mal die Differenz.}$$

Die beiden Zahlen 0·796 und 1·796 verhalten sich wie die Atomgewichte des Chlors und Broms, aus denen sie durch Division mit derselben Zahl (44·54) entstanden sind. Die Differenz beider Zahlen ist immer gleich 1; für das Brom war der Factor $\frac{\text{Br}}{\text{Br} - \text{Cl}}$, und für das Chlor $\frac{\text{Cl}}{\text{Br} - \text{Cl}}$. Zieht man den zweiten vom ersten ab, so ist

$$\frac{\text{Br}}{\text{Br} - \text{Cl}} - \frac{\text{Cl}}{\text{Br} - \text{Cl}} = \frac{\text{Br} - \text{Cl}}{\text{Br} - \text{Cl}} = 1.$$

Es ist einleuchtend, dass, je grösser der Bromgehalt des Gemenges ist, desto grösser auch die Gewichtsdifferenz des gemischten und des auf Chlorsilber berechneten Niederschlages ist, und dass alsdann das Resultat zuverlässiger werden müsse. Da in den meisten Fällen der Bromgehalt gegen den Chlorgehalt sehr klein ist, so ist dem Umstande einer grossen Differenz kein Vorschub geleistet. Darin besteht schon der Vorzug von Fehling's Methode, dass er durch theilweise Fällung einen weit bromreicheren Niederschlag erhält. Ich habe, diesen Weg verfolgend, ein noch schöneres Resultat erhalten, indem ich das Brom isolirte und dadurch einen Niederschlag erzeugte, der den ganzen Bromgehalt einschliesst und so rein ist, dass er gelb erscheint.

Wenn man Bromsalze mit Salzsäure und Braunstein destillirt, so geht erst alles Brom über, und man kann den Moment, wo das letzte

Digitized by Google

Brom übergeht, ganz scharf erkennen, indem in der Röhre gelb und farblos dicht an einander stossen. Es kommt nicht darauf an, dass nicht auch etwas Chlor übergehe, wenn nur alles Brom übergegangen ist.

Das Brom leitet man in überschüssiges Ammoniak, worin sich Brom-ammonium bildet. Dieses wird mit Salpetersäure genau gesättigt und mit Zehntel-Silberlösung gemessen. Der Niederschlag ist licht zitronengelb und fast reines Bromsilber, dessen Gewicht bestimmt wird.

Aus dem Gewicht des gewogenen und des zu Chlorsilber berechneten Niederschlages findet man, wie oben, das Brom. Diese Methode ist ganz besonders am Platze, wenn der Bromgehalt allein mit grosser Schärfe bestimmt werden soll, wie in den Mutterlaugen der Salinen, wo der Chlorgehalt eine ganz gleichgültige Sache ist.

Eine specielle Anwendung auf die Kreuznacher Mutterlauge möge hier folgen.

200 cbcm = 279·9 g derselben wurden mit Braunstein und Salzsäure destillirt, bis alles Brom übergegangen war. Man kann diesen Zeitpunkt genau daran erkennen, dass die gelbe Farbe des Bromdampfes plötzlich verschwindet und die Luft in der Röhre farblos erscheint. Das Brom wurde in einer kalt gehaltenen Flasche in Ammoniak aufgenommen, die Flüssigkeit mit Salpetersäure eben sauer gemacht und dann zu 1 Liter verdünnt.

100 cbcm dieser Lösung mit Silberlösung gefällt erforderten davon 36·4 cbcm. Da jeder Cubikcentimeter $^1/_{10000}$ At. = 0·014343 Chlorsilber entspricht, so sind die 36·4 cbcm = 0·5220864 g Chlorsilber. Der ganze Niederschlag gesammelt und gewogen betrug aber 0·625 g. Zieht man davon das Chlorsilber ab, so bleibt 0·10281 und diese mit 1·786 multiplicirt geben 1·8362 g Brom, welche in 267·9 g Mutterlauge enthalten sind, also 0·685 Procent betragen.

Fernere Belege zu den anderen weniger genauen Methoden finden sich in Liebig's Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 93, S. 81.

Diese Analyse ist hier als Gewichtsanalyse behandelt. Wenn man aber statt das Silber abzuwägen, womit man fällt, die Fällung aus der Bürette mit Zehntel-Silberlösung vornimmt, so gehört sie hierhin. Man hat alsdann für jeden Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung 0·014346 g Chlorsilber in Anrechnung zu bringen.

Chlor und Jod.

Beide lassen sich körperlich trennen, wenn man das Gemenge mit Eisenchlorid oder saurem schwefelsaurem Eisenoxyd destillirt; das über-

Digitized by Google

gehende Jod kann mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt werden. Alsdann kann man in einer frischen Menge beide mit Zehntel-Silberlösung fällen, und zieht man nun die dem Jod entsprechende Menge Cubikcentimeter Zehntellösung von der Silberlösung ab, so bleibt diejenige Zahl übrig, die auf Chlor zu berechnen ist.

Sie lassen sich aber auch durch die indirecte Analyse bestimmen.

Man versetze die neutrale Lösung mit etwas neutralem chromsaurem Kali und bewirke die Fällung mit Zehntel-Silberlösung, bis die rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds erscheint. Man bemerke die verbrauchten Cubikcentimeter.

Den Niederschlag säuere man mit Salpetersäure an, wasche ihn durch Sedimentiren in einer Platinschale aus oder süsse ihn auf einem gewogenen Filtrum aus, trockne ihn und bestimme sein Gewicht.

Man weiss nun das Gewicht des gemischten Niederschlages von Jod- und Chlorsilber; und man weiss das Gewicht des ihm entsprechenden reinen Chlorsilbers, wenn man die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 0·014343 multiplicirt.

Die Differenz von Jod- und Chlorsilber ist wiederum genau dieselbe wie zwischen Jod und Chlor, also 127 weniger 35·46 = 91·54. Dieser Differenz entspricht das Jod;

$$91{\cdot}54 : 127 = \text{Diff.: Jod},$$

$$\text{also Jod} = \frac{127 \,.\, \text{Diff.}}{91{\cdot}54} = 1{\cdot}387\,\text{mal die Differenz},$$

und ebenso ist Chlor $= \frac{35{\cdot}46 \,.\, \text{Diff.}}{91{\cdot}54} = 0{\cdot}387\,\text{mal}$ die Differenz, und wie oben der Unterschied der beiden Quotienten = 1.

Es wurde zur Prüfung der Richtigkeit folgende Analyse vorgenommen:

0·2 g reines trocknes Jodkalium wurde in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen chromsauren Kalis versetzt und mit Silberlösung austitrirt. Es wurden 12·1 cbcm verbraucht. Ferner wurden 0·2 g reines Chlorkalium in gleicher Weise gemessen und dazu 26·95 cbcm, im Ganzen also 39·05 cbcm $^1/_{10}$-Silberlösung verbraucht. Die Fällungen sind getrennt vorgenommen worden, um sogleich eine Kontrole über die richtige Bestimmung der einzelnen Bestandtheile zu haben. Obige 12·1 cbcm Silberlösung geben mit 0·016611 multiplicirt 0·20099 g Jodkalium, und die 26·95 cbcm Silberlösung geben 0·20096 g Chlorkalium.

Bei einer wirklichen Analyse hätte man im Ganzen nur die Summe von 12·1 und 26·95 = 39·05 cbcm erhalten.

Der getrocknete Niederschlag von Jod- und Chlorsilber wog 0·672 g.

Obige 39·05 cbcm Silberlösung mit 0·014346 multiplicirt geben 0·56021 g Chlorsilber, und diese von 0·672 g abgezogen lassen 0·11179 g Differenz. Diese mit 1·387 multiplicirt geben 0·155 g Jod, während die Berechnung 0·153 g gibt.

Digitized by Google

Die gefundenen 0·155 g Jod entsprechen im System $\frac{0{\cdot}155}{0{\cdot}0127} = 12{\cdot}2$ cbcm Silberlösung; es sind aber im Ganzen 39·05 cbcm verbraucht worden, also auf das Chlor noch 26·85 cbcm (gefunden oben 26·95). Diese mit 0·003546 multiplicirt geben 0·09521 g Chlor. Die Berechnung ergibt in 0·2 g Chlorkalium 0·0951 g Chlor.

Jod.

Jod kann aus seinen löslichen Verbindungen durch Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul gefällt und bestimmt werden. Eine hierauf bezügliche Abhandlung von Kersting ist in Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 87, S. 25 mitgetheilt. Beim Vermischen eines löslichen Jodmetalls mit der Palladiumlösung entsteht, je nach der Verdünnung, eine bräunliche, braune oder schwarze Färbung, die anfangs wie eine durchsichtige Substanz erscheint. Durch Schütteln, Erwärmen, Stehenlassen ballt sich jedoch der aus Palladiumjodür bestehende Niederschlag zu schwarzen Flöckchen zusammen und die Flüssigkeit erscheint farblos oder hellbräunlich gefärbt. Man kann nun eine neue Fällung erkennen.

Vor Allem kommt es darauf an, die Stärke der Palladiumlösung zu bestimmen, d. h. sie zu titriren. Es wird angenommen, man habe aus dem Handel eine Palladiumlösung von unbekannter Stärke bezogen, oder man habe sich solche aus Palladiummetall selbst bereitet. Da dieses Metall selten ganz rein ist, man wenigstens nicht seiner Reinheit versichert sein kann, so muss man in jedem Falle seine Stärke bestimmen, und zwar durch dieselbe Operation, deren man sich nachher bedient, um mit dieser Palladiumlösung das Jod zu bestimmen. Letzteres darf weder als freies Jod, noch als Jodsäure, sondern muss als Jodmetall vorhanden sein. Wegen der Schärfe der Reaction muss sowohl die Jodlösung als die Palladiumlösung stark verdünnt sein.

Als Urmaass des Jods bereitet man sich eine Jodkaliumlösung, welche $^1/_{1000}$ wirkliches Jod enthält. Man wäge von chemisch reinem Jodkalium 1·308 g genau ab und löse es zu 1 Liter in destillirtem Wasser. Von dieser Lösung, die wir hier Jodlösung benennen wollen, enthält ein Cubikcentimeter genau ein Milligramm Jod.

Von der Palladiumlösung mache man eine beliebige, aber bekannte Verdünnung, z. B.: Man bringe mit einer Vollpipette 10 cbcm in eine 500 cbcm-Flasche, füllle bis zum Striche an und schüttle tüchtig um. Mit dieser Palladiumlösung fülle man eine Bürette. Man nehme jetzt

Digitized by Google

10 cbcm Jodlösung, bringe sie in ein Glas mit Glasstopfen und verdünne sie noch etwas auf 50 bis 80 cbcm. Dieses Glas stelle man in warmes Wasser, setze nachher einige Tropfen Salzsäure zu und wenn die Flüssigkeit warm ist, bringe man sie unter die Bürette. Man lässt nun die Palladiumlösung einfliessen, wodurch sogleich eine starke Färbung und Fällung entsteht. So lange man noch gegen den Porzellanfuss der Etagère das Entstehen neuer Trübungen bemerkt, fahre man unter Umschwenken mit Zusatz der Palladiumlösung fort. Sobald die Erscheinung unklar wird, schüttelt man das Gemenge um und lässt absetzen. Man erkennt nun wieder in der etwas abgeklärten Flüssigkeit, ob neue Fällungen entstehen. Die dunkeln Wölkchen bilden sich bei grösserer Verdünnung etwas später. Nach wiederholtem Umschütteln und je weiter die Fällung bereits fortgeschritten ist, muss man länger warten und klarer absetzen lassen. Man giesst nun etwas von der überstehenden Flüssigkeit auf ein Uhrglas, hält dies über Porzellan und gibt einige Tropfen Palladiumlösung zu. Man erkennt jetzt deutlicher, ob die Fällung noch weiter geht, da man einen weissen Untergrund hat. Die Flüssigkeit giesst man aus dem Uhrglas zurück, setzt nach dem Ausspruch des Versuches eine kleine Menge Palladiumlösung zu, schüttelt um und lässt wieder absetzen. In dieser Art fährt man fort, bis keine sichtbare Bräunung mehr auf dem Uhrglase entsteht. Das ist das Ende der Erscheinung.

Man wiederholt die ganze Operation noch einigemal mit anderen Mengen Jodlösung, um sowohl die Uebereinstimmung als die Verhältnissmässigkeit der Resultate zu ermitteln.

Man erfährt so den Werth oder Titer der Palladiumlösung in Jod ausgedrückt, und kann diese Flüssigkeit direct mit diesem Titer gebrauchen oder sie auch so stellen, dass sie der Jodlösung gleichwerthig ist.

Als Beispiel möge ein konkreter Fall dienen.

10 cbcm einer koncentrirten Palladiumlösung wurden zu 500 cbcm verdünnt.

Von der verdünnten Palladiumlösung wurden gebraucht

auf 10 cbcm Jodlösung 1) 4·7 cbcm
„ „ „ „ 2) 4·7 „
„ „ „ „ 3) 4·8 „

auf 20 cbcm 9·3 cbcm, also

auf 10 cbcm . . . . 4) 4·65 cbcm
„ „ „ „ 5) 4·7 cbcm

Als Mittel könnten 4·7 cbcm angenommen werden, und der Titer wäre: 4·7 cbcm Palladiumlösung sind gleich 0·010 g Jod.

Von dieser Lösung würden obige 500 cbcm

$$= \frac{500 \times 0{\cdot}010}{4{\cdot}7} = 1{\cdot}064 \text{ g Jod}$$

sein.

Digitized by Google

Verdünnt man desshalb die 10 cbcm der koncentrirten Palladiumlösung zu 1064 cbcm, so ist die Palladiumlösung gleichwerthig der Jodlösung. Nachdem dies ausgeführt worden, zeigte sich die Palladiumlösung richtig. Auf 10 cbcm Jodlösung wurde mit 10 cbcm Palladiumlösung beim letzten Tropfen noch eine leichte Färbung erzeugt, bei 10·1 cbcm aber nicht mehr.

Diese Titerstellung kann man auch benutzen, um die ursprüngliche Stärke der koncentrirten Palladiumlösung zu ermitteln. Das Atomgewicht des Palladiums ist 53·24 und die Jodverbindung enthält gleiche Atome Jod und Palladium.

Obige 4·7 cbcm verdünnte Palladiumlösung, welche = 10 cbcm Jodlösung waren, enthalten das Aequivalent von 0·010 g Jod an Palladium

$$127 : 53{\cdot}24 = 0{\cdot}010 : x = 0{\cdot}00419 \text{ g},$$

also 4·7 cbcm verdünnte Palladiumlösung enthalten 0·00419 g Palladiumlösung; folglich enthält die ganze Menge der 500 cbcm verdünnter, oder 10 cbcm koncentrirter Palladiumlösung

$$4{\cdot}7 : 0{\cdot}00419 = 500 : x$$

$$x = 500 \times \frac{0{\cdot}00419}{4{\cdot}7} = \frac{2{\cdot}095}{4{\cdot}7} = 0{\cdot}445 \text{ g Palladium.}$$

Dieselbe Berechnung gilt auch für die gleichwerthig gestellte Palladiumlösung. 1000 cbcm derselben werden das Aequivalent von 1 g Jod = 0·419 g Palladium enthalten, also in 1064 cbcm sind $\frac{0{\cdot}419 \times 1064}{1000}$ = 0·446 g Palladium enthalten.

Die Ausführung einer Analyse wird ganz in derselben Weise bewerkstelligt, wie oben die Titerstellung. Als diese Arbeit nicht störend werden von Kersting folgende Substanzen bezeichnet: Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, die neutralen Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säuren, Chlorkalcium, Chlorzink, Bleizucker, Zucker, Harnsäure, das Destillat von Urin mit Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Zitronenöl, Stärkekleister; dagegen störend wirken freie Alkalien, die übrigens durch das Verfahren, welches Säurezusatz vorschreibt, ausgeschlossen sind, freies Chlor, Brom, Jod, Cyan, viel Salpetersäure in der Hitze, schweflige Säure. Aber auch diese Körper lassen sich leicht beseitigen, sowie man Chlor, Jod und Brom durch schwefligsaures Natron wegnehmen kann, die schweflige Säure selbst durch Chlorwasser. Durch Stärkekleister wird diese Sättigung genau angegeben.

Kersting führt an, dass, wenn man die Jodlösung in die Palladiumlösung gebe, die Abklärung leichter stattfände. Ich habe dies bei einigen Versuchen nicht bemerken können.

Die gebildeten Niederschläge von Jodpalladium kann man in einem Zylinderglase ansammeln, auswaschen, dann in einem Porzellantiegel

Digitized by Google

mehreremale absetzen lassen und davon abgiessen, zuletzt austrocknen, glühen, und das rückständige Palladiumpulver wieder in Königswasser zu gleichem Zwecke lösen. Man gewinnt so fast alles Material wieder, was diese Analyse zugänglicher macht, als wie sie sonst bei dem hohen Preise des Palladiums sein würde.

Eine sehr expedite Bestimmung des in neutralen Salzen enthaltenen Jods ist die Umkehrung der Kupferbestimmung. Man versetzt die zu prüfende jodhaltige Flüssigkeit mit Salmiak und Kupferchlorid, wodurch ein reichlicher Niederschlag von Kupferjodür und freies Jod entsteht. Man lässt die Einwirkung in einem verschlossenen Glase einige Stunden geschehen. Dann fügt man Stärkelösung hinzu, und bringt unter eine Bürette, welche sehr verdünntes Zinnchlorür enthält. Man lässt zufliessen, bis die blaue Farbe der Jodstärke verschwunden ist und die Einfallstelle des Zinnchlorürs sich nicht mehr durch eine lichtere Färbung zu erkennen gibt, und auch die blaue Farbe nicht mehr zurückkehrt. Den Titer der Zinnlösung nimmt man mit einer gewogenen Menge (0·5 g) reinen Jodkaliums mit Kupferchlorid und berechnet danach auf Jodkalium oder das darin enthaltene Jod. Die Zahlen sind sehr übereinstimmend. Kupferchlorid gibt etwas höhere Zahlen als Kupfervitriol. Verdünnung ist möglichst zu vermeiden. Die von Kupferjodür abfiltrirte Flüssigkeit enthält so wenig Jod, dass es mit Schwefelkohlenstoff und Untersalpetersäure nur eben angedeutet wird.

Die Ausscheidung des Jods aus dem Kupferjodür durch Destillation mit Eisenchlorid ist eine leicht zu Verlusten führende Arbeit und in jedem Falle ein Umweg. Da sich Kupferjodür nicht vom Filtrum trennen lässt, so muss das Filtrum mit in den Destillationsapparat kommen.

Palladium.

Ist Palladium in einer Lösung vorhanden, so kann es durch Jodkalium gefällt werden, und es würde sich das umgekehrte Verfahren von der Jodbestimmung (siehe den vorigen Paragraphen) von selbst anbieten. Es kommen jedoch solche Analysen zu selten vor, als dass man nicht noch lieber das Jodpalladium fällen, auswaschen und durch Glühen in reines Palladium verwandeln wollte.

Digitized by Google

Silber.

1. Im Systeme.

a. Mit Chlornatrium.

Maassflüssigkeiten: Zehntelkochsalzlösung mit 5·846 *g* reinem Kochsalz im Liter.

Zehntelsilberlösung mit 10·797 *g* Silber oder 16·997 g salpetersaurem Silberoxyd im Liter.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm Kochsalzlösung = 1 Prc. Subst.	1 cbcm Zehntel-Kochsalzlösung ist gleich
116. Silber	Ag	107·97	1·08 g	0·10797 g

Die Bestimmung des Silbers ist die umgekehrte der Chlorbestimmung. Sie kann entweder auf die chromsaure Silberreaction, oder auf das Aufhören des Niederschlages gegründet werden. Für chemische Zwecke ist die erste Methode einfacher und leichter auszuführen.

Hat man eine saure Silberlösung, so stumpfe man dieselbe mit chlorfreiem kohlensaurem Natron ab, wobei auch ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron nicht schadet, setze etwas chromsaures Kali hinzu und dann die Zehntelkochsalzlösung, bis die rothe Farbe verschwindet. War das chromsaure Silberoxyd schon eine Zeit lang gebildet, so zersetzt es sich nicht augenblicklich mit der Kochsalzlösung, und man ist genöthigt, den eigentlichen Punkt zu überschreiten. Man geht dann mit Zehntelsilberlösung rückwärts, bis die rothe Farbe wieder erscheint und stehen bleibt. Zieht man die Silberlösung von der Kochsalzlösung ab, so bleibt das Maass des Silbers in $^1/_{10}$-Kochsalzlösung ausgedrückt. Es dürfen bei dem Silber nicht solche Stoffe sein, welche mit dem chromsauren Kali eine Fällung geben.

Die zweite Methode der Fällung bis zum Aufhören der Bildung eines Niederschlages wird bei der technischen Silberprobe vorzugsweise angewendet.

Digitized by Google

b. Mit Jodkalium.

Diese Methode ist von Hermann Vogel[1]) angegeben worden und sie gründet sich auf die Zersetzung der blauen Jodstärke durch gelöstes Silber unter Bildung von Jodsilber und Verschwinden der blauen Farbe und umgekehrt.

Das zu bestimmende Silber befindet sich in salpetersaurer Lösung, und darf keine störende Metalle, insbesondere kein Kupfer enthalten, wodurch diese Methode eine sehr beschränkte Anwendung findet und eigentlich nur zur Silberbestimmung in ausgenutzten photographischen Flüssigkeiten Verwendung findet, in welchen kein Kupfer enthalten sein kann. Sonst dürfte sich wohl kaum eine Silberlösung darbieten, welche dieser Bedingung entspräche.

Man bedarf zu dieser Methode eine Stärkelösung, welche kein Chlor enthält, und Vogel hat vorgeschlagen, dieser Lösung durch Zusatz von Salpeter eine grössere Haltbarkeit zu geben, was aber nicht der Fall ist. Ausserdem bedarf man dazu einer Zehntel-Jodkaliumlösung mit 16·611 g Jodkalium im Liter und der gewöhnlichen Zehntel-Silberlösung mit 17 g salpetersauren Silberoxyds im Liter. Zu gleicher Zeit wird Untersalpetersäure oder reines salpetrigsaures Kali angewendet. Wenn man eine saure Silberlösung mit salpetrigsaurem Kali in kleiner Menge versetzt, so entsteht keine Veränderung. In neutralen Flüssigkeiten entsteht ein weisser Niederschlag von salpetrigsaurem Silberoxyd, den man durch Zusatz weniger Tropfen reiner Salpetersäure zum Verschwinden bringt.

Es wird also beim Gebrauche die Silberlösung mit Stärkelösung und salpetrigsaurem Kali in der angegebenen Weise versetzt und dann aus der Bürette die Zehntel-Jodkaliumlösung hinzugelassen, bis unter beständigem Schütteln eine leicht blaue, durch das gelbe Jodsilber grünlich erscheinende Färbung eintritt. So lange nämlich Silber in Lösung ist, wird das im Jodkalium zugesetzte Jod in unlösliches Jodsilber verwandelt; sobald aber alles Silber gefällt ist, wird ein Tropfen des überschüssig zugesetzten Jodkaliums von der salpetrigen Säure unter Ausscheidung von Jod zersetzt und die blaue Farbe der Jodstärke tritt ein. Dies ist aber nicht so deutlich als das Wiederverschwinden derselben bei Zusatz von $^1/_{10}$-Silberlösung. Bei annähernden Versuchen genügt eine Flüssigkeit, zu genauer Bestimmung wendet man beide an. Die zuletzt verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Silberlösung werden von jenen der $^1/_{10}$-Jodkaliumlösung abgerechnet, und der Rest auf metallisches Silber berechnet. Jeder Cubikcentimeter ist = 0·0108 g Silber. Um die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Stärke zu vermeiden, müssen alle Flüssigkeiten stark verdünnt und kalt sein und die ganze Operation rasch beendigt werden. Die Methode ist weder besser noch wohlfeiler als die Fällung

[1]) Pogg. 124, 347.

Digitized by Google

mit $^1/_{10}$-Chlornatrium, und verträgt ausserdem keine Anwesenheit von Kupfersalzen, weil diese Kupferjodür niederschlagen, welches sich der Einwirkung entzieht.

Es kann hier bemerkt werden, dass Pisani[1]) die blaue Jodstärke zur Bestimmung von Silber empfohlen hat. Sie wird aus filtrirter Stärkelösung durch Schütteln mit Jod bereitet. Allerdings wird die Jodstärke von Silberlösung entfärbt, aber ausser dem Silber thun dies noch Quecksilberoxydul- und Oxydsalze, Zinnoxydul, arsenige Säure, Antimonoxydsalze und noch mehrere andere. Die Jodstärkelösung ist unvermeidlich so verdünnt, dass man nur sehr kleine Mengen Silber (etwa 0·010 g) bequem damit messen kann. Da der Fall so äusserst selten eintreten kann, dass Silber nicht von einem der hinderlichen Metalle begleitet ist, nie in so kleiner Menge vorhanden ist, so hat die Methode wenig Anwendung. In koncentrirtem Zustande scheidet sich die Jodstärke von einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit ab. Gerade beim Silber besitzen wir die schärfsten Methoden sowohl in der Ausfällung als in der Anwendung des chromsauren Kalis.

c. Mit Rhodanammonium.

Volhard[2]) gründet eine Silberbestimmung auf die Fällung von Rhodansilber aus saurer Lösung durch ein lösliches Rhodansalz, wozu er das Rhodanammonium vorschlägt. Das Rhodansilber fällt in weissen Flocken nieder, die mit dem Chlorsilber eine grosse Aehnlichkeit haben; sie sind in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Er setzt in Silberlösung eine kleine Menge chlorfreies schwefelsaures Eisenoxyd an, welches mit dem Rhodansalz die bekannte blutrothe Färbung gibt, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, so lange noch aufgelöstes Silber vorhanden ist. Das Stehenbleiben der rothen Färbung ist das Ende der Operation. Ich finde die Erscheinung des Endes nicht deutlich genug, und dass für gleiche Mengen Silberlösung sehr ungleiche Mengen Rhodanlösung verbraucht wurden je nach der Verdünnung und Säureüberschuss, so dass unter Umständen doppelt so grosse Zahlen hervorgingen.

2. Empirisch-technische Silberprobe.

Die Silberprobe hat den Zweck, den Gehalt an Silber in Münzen, Geräthen und Zainen auf das Schärfste zu bestimmen. Sie wird deshalb auf das Silber als Urmaass und Einheit gegründet. Sie wird in Münzwerkstätten, Affinirungsanstalten und den Kontrolbureaus derjenigen

---

[1]) Annales des Mines X, 83.

[2]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 171.

Digitized by Google

Staaten ausgeübt, welche eine gesetzliche Stempelung der Silberwaaren eingeführt haben. Früher geschah diese Werthbestimmung durch Cupellation oder Abtreiben. Das meistens kupferhaltige Silber wurde mit reinem metallischen Blei auf einem porösen Näpfchen aus Knochenasche, Cupelle (nicht Capelle, wie es häufig geschrieben wird, von cupa, Kufe, Napf), eingeschmolzen und bis zur vollständigen Oxydation des Bleies und Kupfers in heller Rothglühhitze gehalten. Es oxydirten sich Blei und Kupfer. Das bei dieser Temperatur unschmelzbare Kupferoxyd löste sich in dem leicht schmelzbaren Bleioxyde und wurde von diesem in die poröse Cupelle hineingezogen, wo es einen schwarzen Kranz bildete. Schon lange bemerkte man, dass bei diesem Verfahren jedesmal ein Verlust an Silber eintrat, und zwar um so grösser, je mehr fremde Metalle vorhanden waren und je länger die Hitze dauerte. Dieser Verlust entstand theils durch Verflüchtigung von Silber bei der hohen Temperatur, theils durch Einziehen in die Cupelle. Wenn man reines Silber mit Blei einschmolz und wieder auf reines Silber abtrieb, so erlitt man einen Verlust von 1 bis 2 Tausendstel. War aber der Silbergehalt nur 900 Tausendstel, so büsste man 4 bis 5 Tausendstel ein, und bei noch geringerem Gehalte noch mehr. Es entstand daraus der Nachtheil, dass ein Münzdirector, der feines Silber einkaufte, um es in Geldstücke von 900 Tausendstel Gehalt zu verwandeln, genöthigt war, der Legirung den wahren Werth von 903 oder 904 Tausendstel zu geben, damit bei der Prüfung im Laboratorium der Münzkommission der Titer von 900 gefunden werden konnte. Er erlitt deshalb bei seiner Fabrikation einen Verlust von 3 bis 4 Tausendstel, dessen Ursache nicht lange verborgen bleiben konnte. Daher rühren in der That die Klagen, welche eine neue Untersuchung des Probirverfahrens mit der Cupelle herbeiführten. Um das Factum über allen Zweifel festzusetzen, wurden in Paris auf dem Wege der Zusammensetzung Silberlegirungen mit Kupfer von dem Gehalte von 950, 900 und 800 Tausendstel mit mathematischer Schärfe dargestellt und an die bedeutendsten Kontrolbureaus von Europa, nach Wien, Madrid, London, Amsterdam, Utrecht, Neapel, Hamburg, Altona, eingeschickt, und in Paris selbst die Probe von d'Arcet und Vauquelin vorgenommen.

Der Verlust an Silber betrug im Mittel 5 bis 6 Tausendstel und erreichte in einzelnen Proben 9 bis 13 Tausendstel, also $1^1/_3$ Procent. Nachdem durch so viele Resultate die Ueberzeugung gewonnen war, dass der Werth des Silbers durchgängig zu niedrig geschätzt wurde, und zwar um eine veränderliche Menge, wurde in Frankreich das neue Verfahren der Probe auf nassem Wege und zwar mittelst der Maassanalyse eingeführt und hat jetzt überall das alte verdrängt. Es rührt dies Verfahren von dem vortrefflichen Gay-Lussac, dem Vater der Maassanalyse, her, und ist von ihm in einer solchen Vollendung aufgestellt worden, dass es bis jetzt nur in Kleinigkeiten etwas verbessert wurde, im Ganzen und Grossen aber auf Gay-Lussac's Grundlagen beruht. Eine deutsche

Digitized by Google

Bearbeitung dieses Werkchens ist im Jahre 1833 [1]) von Liebig besorgt worden.

Mit besonderer Sorgfalt hat Mulder in einem eigenen Werkchen die Silberprobirmethode behandelt und sehr Vieles zum richtigen Verständniss der Operation und zu ihrer sicheren Ausführung hinzugefügt. Eine deutsche Uebersetzung ist von Dr. Chr. Grimm (Leipzig, bei J. J. Weber, 1859) erschienen.

Die allgemeinen Grundzüge des Verfahrens bestehen darin, dass man von der Silberlegirung so viel abwägt, dass die Probe etwas mehr als 1 g Silber enthält. Aus dieser Lösung wird durch 100 cbcm einer Kochsalzlösung genau 1 g Silber gefällt, dann durch Umschütteln geklärt und nun durch Zusatz einer zehnfach verdünnten Kochsalzlösung nach jedesmaligem Abklären allmälig so viel zugesetzt, bis der letzte Tropfen keine sichtbare Fällung mehr erzeugt. Man erhält nun die ganze Menge Silber, bestehend aus dem zuerst gefällten 1 g und dem nachträglich mit der Zehntellösung gefällten Silber, und berechnet den Gehalt auf das Gewicht der genommenen Probe in 1000teln Silber. Dies Verfahren, auch genannt mit konstanten Mengen, ist wesentlich von dem eigentlichen Titrirverfahren verschieden, wo man beliebige Mengen Substanz bis zum Eintreten einer bestimmten Erscheinung mit der Maassflüssigkeit aus einer Bürette versetzt. Das erstgenannte Verfahren gewährt eine grössere Schärfe, als das Messen aus der Bürette, weil die letztere bei ihrem grossen Durchmesser nicht so scharf abgelesen werden kann, als der Inhalt einer Pipette, die bei grossem Volum in einer sehr engen Röhre abgelesen wird. Eine Anwendung des Verfahrens mit konstanten Mengen haben wir schon bei der Bestimmung des Eisens im Gusseisen und Stahl (S. 237) gesehen. Bevor wir in das Detail der Ausführung näher eingehen, müssen wir den bei der Ausfällung des Silbers durch Kochsalz stattfindenden Vorgang näher betrachten.

Der chemische Vorgang.

Wenn ein lösliches Silbersalz und ein lösliches Chlormetall in einer Flüssigkeit in Wechselwirkung treten, so fällt Chlorsilber nieder. Dies ist der allgemeine Vorgang. Wäre das Chlorsilber unter den obwaltenden Umständen ganz unlöslich, so wäre die Operation einfach die, dass man so lange Zehntelkochsalzlösung zusetzte, bis der letzte Tropfen noch eine Trübung veranlasste, der folgende aber nicht mehr.

Das Chlorsilber hat die Eigenschaft, sich in käseartigen Flocken zusammenzuballen und dann durch Schütteln wie ein Schwamm die noch

[1]) Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch bearbeitet nach Gay-Lussac von Justus v. Liebig. Mit 6 Kupfertafeln in Folio. gr. 8. geh. Braunschweig. Fr. Vieweg u. Sohn. 1 Thlr. 20 Sgr. = 5 M.

Digitized by Google

schwebenden Theilchen an sich zu reissen und mit zu Boden zu ziehen. Unter dem Einflusse des Lichtes wird das Chlorsilber sehr rasch violett und endlich schwarz. Dies findet durch Austreten eines Theiles Chlor statt. Das geschwärzte Chlorsilber löst sich nicht ganz in Ammoniak, wird nicht durch Salpetersäure wieder weiss, wohl aber durch freies Chlor. Geschieht die Zersetzung in einer wässerigen Lösung, so geht das Chlor in Salzsäure über, die nun wieder einen Theil Silber niederschlagen kann. Es ist desshalb unerlässlich, dass die Silberprobe möglichst gegen Licht geschützt werde, indem man die Flaschen, während sie nicht gehandhabt werden, mit Papphülsen überdeckt. In starker Salpetersäure ist das Chlorsilber in geringem Grade löslich, durch Kochen damit wird es zersetzt, es geht Chlor über und salpetersaures Silberoxyd befindet sich in der Lösung. In verdünnter Salpetersäure und in Wasser ist das Chlorsilber in gleichem Grade fast unlöslich. In Salzsäure ist es je nach der Koncentration löslicher. Nach Mulder lässt sich $^1/_{1000000}$ Silber in einer wässerigen und salpetersauren Lösung durch Kochsalz nachweisen, $^1/_2$ Milliontel aber nicht mehr. 1 Milliontel Silber ist 1 Milligramm in einem Liter Flüssigkeit. Die Grenze, wo man noch die Fällung deutlich wahrnehmen kann, ist eine 200000fache Verdünnung.

Es kommt nun bei der Silberprobe allein darauf an, ob das Chlorsilber unter den obwaltenden Umständen löslich ist, und diese sind die Gegenwart von Wasser und Salpetersäure, und einer kleinen Menge salpetersauren Natrons, das aus der Zersetzung des Kochsalzes entsteht. In der That ist das Chlorsilber in salpetersauren Salzen etwas löslich. Diese von Mulder zuerst beobachtete Thatsache hat ihn zu einer Schärfe dieser Methode geführt, die bisher fast noch bei keiner Analyse erreicht worden ist. Ich gebe die Darstellung wesentlich auf Mulder's Autorität, indem es mir nicht gelungen ist, sämmtliche von ihm beschriebene Thatsachen mit eigenen Augen zu sehen. Ich kann mir nicht vorreden, etwas gesehen zu haben, was ich bei aufmerksamer Betrachtung nicht zur klaren Anschauung gebracht habe.

Es wird vorausgesetzt, dass man bei völliger Abklärung der Flüssigkeit mit einzelnen Tropfen Zehntelkochsalzlösung vorgegangen sei, und dass man bei immer abnehmender Grösse der Trübung zu der Ueberzeugung gekommen sei, dass der folgende Tropfen keine Trübung mehr erzeuge. Man hat dann die äusserste Genauigkeit erreicht, und, da ein Tropfen des Zehntellösung $^1/_{20}$ Milligramm Silber vorstellt, also bis auf diese Grösse den Silbergehalt genau bestimmt. Lässt man nun 1 Tropfen Zehntelsilberlösung hinzufallen, so entsteht von Neuem ein Niederschlag, und dieses wiederholt sich, bis ungefähr 20 Tropfen der Zehntelsilberlösung zugesetzt sind. Es ensteht nun keine Trübung mehr. Es könnte nun scheinen, als hätte man um die 20 Tropfen den Fällungspunkt überschritten, allein dies ist nicht der Fall, da der letzte Tropfen Kochsalzlösung noch eine Fällung veranlasst hatte. Die Erklärung dieser Erscheinung ist keine andere, als dass das Chlorsilber in kleiner Menge in

Digitized by Google

dem salpetersauren Natron löslich ist, und dass nun zugleich Chlor und Silber in Auflösung ist, von denen das erste mit Silberlösung, das zweite mit Kochsalzlösung eine Trübung gibt. In dieser Art können also abwechselnd zwanzig Tropfen Silber- und Kochsalzlösung zugesetzt werden, ohne dass man jemals das Ziel erreichte, nach welchem man unter der falschen Voraussetzung der Unlöslichkeit des Chlorsilbers strebte. Der durch die Silberlösung erzeugte Niederschlag erscheint etwas langsamer als der durch die Kochsalzlösung. Die Erscheinung, dass sehr schwer lösliche Körper in leicht löslichen Stoffen selbst löslich sind, ist hier nicht allein beobachtet. Phosphorsaures Eisenoxyd ist löslich in essigsaurem Eisenoxyd. Wenn man phosphorsaures Natron mit essigsaurem Bleioxyd fällt, so tritt auch ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit zu gleicher Zeit mit Blei und mit phosphorsaurem Natron Trübung gibt.

Nach dem Werthe der angewandten Lösungen, die 1 Milligr. Silber im Cubikcentimeter enthalten oder fällen, scheint es, dass in derselben Flüssigkeit, welche genau die erforderliche Menge Kochsalz erhalten hat, doch 1 Milligramm Silber noch die zu seiner Fällung nöthige Menge Kochsalz vorfindet, während umgekehrt in der Lösung, welche dem Anscheine nach genug Silber enthält, noch 0·54 Milligramm Kochsalz die zur Ausfällung nöthige Menge Silber finden. Wenn nun die Fällung so weit fortgeschritten ist, dass man in derselben in zwei Theile getheilten Flüssigkeit mit gleichviel Tropfen Zehntelkochsalz und Silberlösung Niederschläge erhält, so ist das erreicht, was Mulder den neutralen Punkt nennt. In diesem Augenblick sind in der Flüssigkeit enthalten

salpetersaures Silberoxyd,
Kochsalz und
salpetersaures Natron.

Werden nun 20 Tropfen Zehntelsilberlösung zugetröpfelt, so bildet sich Chlorsilber und die Flüssigkeit enthält

salpetersaures Silberoxyd und
salpetersaures Natron.

Geht man wieder rückwärts mit 20 Tropfen Kochsalzlösung, so ist die frühere Zusammensetzung erreicht, und wenn die Flüssigkeit wieder

salpetersaures Silber,
Kochsalz und
salpetersaures Natron

enthält, ist der neutrale Punkt erreicht.

Bei einer höheren Temperatur ist Silber und Chlor in einem grösseren Maasse löslich, und es werden nach beiden Seiten eine grössere Anzahl Tropfen verbraucht. Die Analyse kann nun nach Mulder in dreierlei Art beendigt werden.

1. Man setzt zum Schlusse so lange Kochsalzlösung zu, als man noch eine Spur des Niederschlages bemerkt. Man muss an der eigenthümlichen Gestalt des Niederschlages erkennen und aus Erfahrung

Digitized by Google

wissen, dass der letzte Tropfen zugesetzt ist und dass auf Zusatz einer weiteren Menge Kochsalzlösung keine Fällung mehr entstehen würde. Man nennt diesen den bestätigenden Niederschlag oder die Schlussreaction. Man addirt die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntelkochsalzlösung zu den normalen und erfährt dadurch die Menge des zur Ausfällung verwendeten Kochsalzes.

2. Oder man setzt so lange Kochsalzlösung zu, bis man keinen Niederschlag mehr wahrnimmt, zieht den zuletzt zugesetzten Tropfen ab und nimmt von dem vorletzten die Hälfte.

3. Oder man kann den sogenannten neutralen Punkt suchen, wobei in der in zwei gleiche Theile getheilten Flüssigkeit durch Kochsalz- und Silberlösung gleich starke Niederschläge entstehen.

Die dritte Methode ist von dem Einfluss der erhöhten Temperatur frei, weil dabei nur eine grössere Anzahl Tropfen erforderlich sind, um den neutralen Punkt bis an beide Grenzen zu verfolgen. Die beiden ersten Methoden geben bei höheren Temperaturen ein um $^1/_{1000}$ stärkeres Resultat, wenn die Erwärmung auf 56° C. gestiegen ist.

Wir haben nun zum praktischen Theil zurückzukehren und die Mittel in Erwägung zu ziehen, wie man die Probe nimmt und daraus 1 g Silber genau fällt und dann, wie das noch nicht gefällte Silber bestimmt wird. Indem wir hier die Anwendung eines reinen Kochsalzes und reinen Silbers vorläufig voraussetzen, widmen wir diesen Gegenständen nachher eine besondere Betrachtung.

Bereitung der Probeflüssigkeiten.

Da die ganze Silberprobe auf die Einheit des reinen Silbers gegründet ist, so sind auch die Maassflüssigkeiten keine systematische, sondern sogenannte empirische. Eine Kochsalzlösung, von welcher 100 cbcm genau 1 g Silber ausfällen, heisst im Verlaufe dieses Paragraphen empirische Normalkochsalzlösung. Nach den mit grosser Sorgfalt festgestellten Atomgewichten kommen auf 107·97 g reines Silber 58·46 g reines wasserleeres Kochsalz, also auf 10 g Silber 5·414 (46) g Kochsalz. Als Kochsalz, über dessen Reindarstellung später, nimmt man am besten reines Sal gemmae, welches in durchsichtigen festen Würfeln, die von jeder Beimischung frei sind, vorkommt. Es ist vorzugsweise die Art der Kohäsion, die uns bei dem natürlichen Steinsalze anspricht, weil man sich davon ein gröblich gekörntes Pulver, frei von jedem Staube darstellen kann, was bei chemisch gereinigtem Kochsalz nicht in dieser Art der Fall ist. Man zerstösst das Steinsalz zu einem gröblichen Pulver und siebt durch ein feines Messingsieb von den groben Stücken ab; diese zerstösst man wieder, bis alles durchgegangen ist. Nun siebt man auf einem feineren Siebe allen Staub ab. Das gekörnte Pulver erhitzt man in einer

Digitized by Google

Porzellan- oder Platinschale bis nahe an 300° C., füllt es dann in eine trockene Flasche ein, die mit einem Korkstöpsel mit Chlorkalciumröhre geschlossen ist. Von diesem trocknen Pulver wäge man genau 5·414 g ab.

Da es darauf ankommt, von dieser Menge zu einer Silberprobe genau den zehnten Theil oder 0·5414 g abzufassen, so muss man sich der Uebereinstimmung der 100 cbcm-Pipette mit der Lösungsflasche versichern. Die 100 cbcm-Pipette soll nicht aus freier Hand abfliessen, sondern fest in einem Stative stehend, zu welchem Zwecke man das untere Ende dicht unter der zylindrischen Erweiterung mit einem Korke versieht, der in ein Loch eines Filtrirstativs passt. Oder man bedient sich einer unten zu beschreibenden Pipette, die von unten gefüllt wird und deren Einstehen bis an die Marke durch Hähne regulirt wird. In jedem Falle nimmt man dieselbe Pipette, die man zu den Proben gebraucht, und lässt sie zehnmal hinter einander in die leere Literflasche auslaufen. Um hier jede Willkürlichkeit wegzunehmen, muss das Ende des Auslaufens durch eine bestimmte Erscheinung bezeichnet sein, und diese ist hier, dass der Strahl abbricht. Die noch nachfallenden ein oder zwei Tropfen kommen nicht in die Flasche. Das Auslaufen muss natürlich bei der Aichung und bei der nachherigen Probe in ganz gleicher Art geschehen. Nachdem man die Pipette 10 mal in die Literflasche oder 20 mal in die 2-Literflasche hat auslaufen lassen, beachtet man, ob die Flüssigkeit in der Flasche an der Marke steht. Ist dies der Fall, so ist Flasche und Pipette auf einander richtig. Stände aber die Flüssigkeit bei der immer beobachteten Temperatur von 14° R. (17·5° C.) höher oder tiefer, so ist es viel schwerer, die Pipette richtig zu stellen, als durch eine Hülfsmarke an der Flasche den Fehler auszugleichen. Man klebe deshalb ein schmales Streifchen Papier, auf das man vorher einen feinen Strich mit Tusche gezogen hat, an die richtige Stelle an. Man kann nun sicher sein, dass die Pipette genau den zehnten Theil des Inhaltes der Flasche fasst, worauf es doch allein ankommt. Das abgewogene Kochsalz bringe man ohne Verlust in die Flasche, was bei seiner körnigen Gestalt sehr leicht und vollständig geht, fülle die Flasche halb an mit destillirtem Wasser, löse auf und fülle bis nahe an die Marke. Jetzt beobachte man die Temperatur, fülle, wenn sie richtig ist, bis an die Marke an und vermische bei aufgesetztem Stopfen innig durch Schütteln. Dies ist die Normalflüssigkeit. Um grössere Mengen zu bereiten, kann man sich einer in gleicher Art geaichten 3- oder 4-Literflasche bedienen, und die bereiteten Flüssigkeiten sogleich in andere Flaschen von 4 bis 6 Liter Inhalt umfassen, die entweder ganz trocken sein müssen oder mit derselben Flüssigkeit einigemal ausgespült werden.

Man fülle nun die 100 cbcm-Pipette mit der Normalflüssigkeit und lasse ihren Inhalt in die mit destillirtem Wasser ausgespülte geaichte Literflasche laufen, fülle dann bis an die Marke an, schüttle um und man hat die

Zehntelkochsalzlösung.

Digitized by Google

Endlich gebraucht man noch eine Silberlösung, welche der Zehntelkochsalzlösung ganz gleich ist. Zu diesem Zwecke löse man 1 g reines Silber in wenig Salpetersäure, giesse in die sehr gut ausgespülte Literflasche ein, fülle bis an die Marke an, und man hat die

Zehntelsilberlösung.

Diese wird in gleichen Volumen von der Zehntelkochsalzlösung genau ausgefällt. Alle Flüssigkeiten müssen durch sehr guten Verschluss gegen Verdunstung geschützt sein, und vor dem Oeffnen der Flasche jedesmal umgeschwenkt werden, um verdunstetes und in Tropfen abgesetztes Wasser wieder aufzunehmen.

Emil Fleischer empfiehlt reinen sublimirten Salmiak als Titersubstanz, der allerdings den Vorzug hat, dass er durch seine Bereitung von Feuchtigkeit frei sein muss, und in jeder Beziehung rein sein kann. Auf 10 g Silber würden $\frac{10 \times 53{\cdot}46}{107{\cdot}97} = 4{\cdot}951$ g Salmiak kommen. Es wäre noch zu prüfen, wie sich das sich bildende salpetersaure Ammoniak in dem Sinne von Mulder zum Chlorsilber verhielte.

Die Annäherungsprobe.

Es ist schon erwähnt, dass man den Gehalt der Silberlegirung annähernd kennen müsse, um davon das richtige Gewicht nehmen zu können. Ist dies nicht der Fall, so muss man eine vorläufige Probe machen. Dazu bedient man sich des gewöhnlichen Titrirverfahrens. Man wäge 1 g der Legirung ab, löse sie in einer Stöpselflasche in Salpetersäure und bringe die Lösung unter eine mit der Normalkochsalzlösung gefüllte Bürette. Von dieser lasse man anfangs eine starke Menge, so lange man noch Fällung sieht, einfliessen, kläre durch Schütteln und gehe dann tropfenweise weiter, bis ein Tropfen keine Trübung mehr erzeugt. Jeder Cubikcentimeter der Normallösung stellt 1 Proc. Silber, oder das Komma um eine Stelle rechts gerückt, Tausendtheile Silber vor. Liest man 10tel Cubikcentimeter ab, so hat man ohne Weiteres ganze Tausendtheile, und da man auch halbe Zehntel ablesen kann, so gibt diese Analyse den Silberwerth auf $^1/_2$ Tausendstel genau an. Diese Methode ist entschieden die bequemste und leichteste für Jeden, der maassanalytische Instrumente hat.

Man kann die Ausführung noch erleichtern, wenn man wenigstens mit halben Cubikcentimetern Kochsalzlösung vorangeht und etwas über die Grenze hinaus niederschlägt und dann mit Tropfen einer Normalsilberlösung von 10 g Silber auf 1 Liter zurückmisst. Diese können in einer kleineren und engeren Bürette enthalten sein, welche schärferes Ablesen gestattet. Man zieht die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung von der Kochsalzlösung ab, und der Rest gibt annähernd den Ge-

Digitized by Google

halt. Sehr bequem ist es, wenn die Ausflussspitze so breit ist, dass 20 Tropfen genau 1 cbcm ausmachen. Man zählt dann die Tropfen und zieht sie als 20stel Cubikcentimeter ab.

Eine andere, leicht ausführbare Annäherungsprobe, die immer viel genauer als das alte Cupellirverfahren ist, besteht in Folgendem: Man löse 1 g der Legirung in wenig Salpetersäure, füge Stücke feinen Kupferdrahtes hinzu, und fälle alles Silber durch Digestion. Die Fällung ist so vollständig, dass in der abgegossenen Flüssigkeit Kochsalz keine Spur von Trübung veranlasst.

Die ungelösten Kupferstücke nehme man mit einer Pincette heraus, reibe sie unter dem Strahl der Spritzflasche ab und bringe das metallische Silber auf ein kleines Filtrum, wasche aus und treibe das Silber in die Spritze. Wenn es noch feucht ist, streue man ein wenig kohlensaures Natron und Salpeter darauf, schnüre das Filtrum durch Umdrehen über dem Silber zusammen, trockne und schmelze das Silber vor dem Löthrohr zu einem Korne, welches gewogen, ohne Weiteres die Procente an Silber gibt. Diese Probe ist sehr leicht auszuführen, und auch für Solche, denen es nicht auf die grösste Schärfe ankommt und die keine andere Apparate als eine Wage haben, vollkommen ausreichend.

Erhebung der Probe auf 1000.

Zunächst hat man nach dem Resultat der Annäherungsanalyse diejenige Menge der Legirung zu berechnen, welche 1 g Silber enthält. Man nennt dies die Probe auf 1000 erheben.

Gesetzt, man habe durch die Annäherungsprobe gefunden, dass die Legirung 451 Tausendstel Silber enthalte. Wenn dies zufällig auch richtig wäre, und man berechnete daraus die entsprechende Menge der Legirung, welche 1 g Silber enthielte, so könnte es sich treffen, dass beim Zumischen von 100 cbcm Normalkochsalzlösung alles Silber gefällt wäre. Das ist aber gegen die Absicht, denn man will ja durch die Schlussprobe dasjenige ergänzen, was dem bereits bekannten Silbergehalte an der vollständigen Genauigkeit fehlt.

Man rechnet demnach den Gehalt etwas geringer, weil dann eine grössere Menge der Legirung zur Analyse kommt. In obigem Falle nehme man also 450 Tausendstel an, so hat man die Proportion

$$450 : 1000 = 1 : 2{\cdot}222$$

oder in Worten ausgedrückt: 450 Silber bilden 1000 Legirung, also 1 Silber gibt $\frac{1 \,.\, 1000}{450}$ oder 2·222 g Legirung. Man erhält also immer das Gewicht der zu nehmenden Probe, wenn man 1 Tausend durch die kleinste Zahl der Tausendstel dividirt, die in der Legirung sein können.

Digitized by Google

Hätte man 451 Tausendstel in Ansatz gebracht, so wären 2·217 g abzuwägen gewesen, man hätte aber dann Gefahr gelaufen, dass kein Silber mehr in der Lösung gewesen wäre.

Das Probenehmen.

Da es sich immer von metallischen Gemengen von Silber und anderen Metallen, meistens Kupfer, handelt, so müssen die richtigen Mengen der Probe auf mechanischem Wege dargestellt werden. Ist das Metall in Gestalt von dünnen Blech oder Drähten, so kann man dies mit der Blechscheere oder Kneifzange verkleinern. Sind die Stücke massiv, so dass sie sich nicht auswalzen lassen, oder gearbeitet, so dass sie nicht verändert werden dürfen, so muss man die zur Probe nöthige Menge entweder mit einem Metallbohrer, der in einem Gestell eingespannt ist, lostrennen, oder man muss von der unteren Seite des noch nicht fertigen Geräthes mit einem Schaber so viel wegnehmen, als nöthig ist. Die einzelnen auf der Wage liegenden Stückchen werden, wenn sie zu schwer sind, in der Hand mit der Kneifzange und zuletzt mit der Feile verkleinert, bis sie das richtige Gewicht haben. Uebung thut hier sehr viel, und auf einer gut arbeitenden Wage ist eine Wägung bis auf Einstehen der Zunge in wenigen Minuten vollendet. Hier hängt nun freilich Alles von der Beschaffenheit der Wage ab. Mit den in chemischen Laboratorien üblichen langarmigen Wagen und unbehülflichen Arretirungsvorrichtungen möchte man allerdings viele Zeit versäumen und nichts fördern. Es ist eine ganz andere Arbeit, das Gewicht von einem gegebenen Körper zu bestimmen, oder einen Körper einem bestimmten Gewichte gleich zu machen. Das letzte ist viel mühevoller. Das Abwägen ist aber überhaupt eine Kunst, die sehr selten und häufig nicht einmal von den Lehrern der Chemie verstanden wird.

Die zum schnellen und exacten Wägen kleiner Mengen bestimmten Wagen haben kleine leichte Balken von etwa 180 Millimeter Länge. Die von Deleuil in Paris speciell zur Silberanalyse verfertigten sind aus Stahl gearbeitet, haben einen massiven, hochkantigen, glänzend polirten Balken, gar keine Ajustirungsvorrichtungen und kosten, wenigstens früher, den fabelhaften Preis von 800 Franken. Deleuil bringt absichtlich keine Ajustirungsvorrichtungen an, damit man die Wage nicht durch ungeschicktes Drehen von Schrauben in Unordnung bringen könne; er hat nämlich die geringste Meinung von der manuellen Geschicklichkeit der Chemiker. Seine Wagen kommen adjustirt aus seinen Händen und können dann nicht durch Versuchen und Drehen in Unordnung gebracht werden, da keine Angriffspunkte dazu vorhanden sind. Beim Gebrauche sind sie äusserst bequem, zeigen $^1/_{10}$ Milligramm ganz sicher an und geben beim Aufheben der Arretirung sogleich die richtige Antwort. In Ermangelung einer solchen Deleuil'schen Wage bediene ich mich zum

Digitized by Google

Abwägen der Substanzen einer kleinen Wage, welche $^1/_5$ Milligramm ganz bestimmt und $^1/_{10}$ Milligramm bei schwacher Belastung und sorgfältiger Behandlung angibt. Sie hat einen durchbrochenen Balken, wie die bekannten Oertling'schen Wagen; der Balken wird von einer Arretirung an der Mittelschneide getragen und die Schalen haben eine Arretirung von unten, die ich hinzugefügt habe und in dieser Gestalt noch bei keiner Wage gesehen habe. Vergl. oben S. 62.

Auflösung der Silberprobe.

Die Auflösung geschieht in der zylindrischen Probirflasche selbst, welche so geräumig sein muss, dass sie bei einem Inhalt von 100 cbcm Kochsalzlösung und 7 bis 8 cbcm Säure noch leeren Raum genug enthält, um wirksam schütteln zu können. Die Stopfen müssen sehr gut schliessen und unten in eine Spitze, nicht stumpf, endigen. Starke Salpetersäure löst Silber langsamer als schwache, weil das salpetersaure Silberoxyd in Salpetersäure schwer löslich ist. Ein specifisches Gewicht von 1·200 ist am passendsten.

Die Probirflasche muss während der Lösung schief stehen, damit die aufspritzenden feinen Tropfen nicht in den Hals oder gar aus der Flasche gelangen, wodurch Verlust entstehen würde. Man kann ein Sand- oder Wasserbad anwenden. Die salpetrigsauren Dämpfe bläst man mit einem Blasebalge aus, der in eine knieförmig gebogene Glasröhre endigt.

Gläser und zugehörige Stopfen sind mit einem Schreibdiamant mit derselben Nummer bezeichnet, um Verwechslungen der Proben und Stopfen zu vermeiden.

Fällung von 1 g Silber.

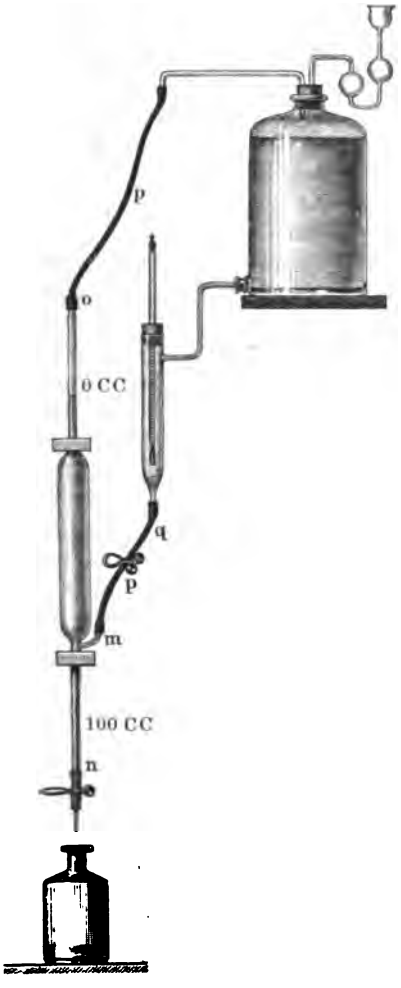
Nachdem die Auflösung geschehen, lässt man aus der 100 cbcm-Pipette genau eine Füllung in jede Probirflasche einlaufen. Man sauge demnach die Pipette bis etwas über den Strich voll, setze sie mit dem Korke fest auf das Stativ, lasse nun durch Lüften des Fingers genau bis an die Marke ablaufen, reinige dann die untere Spitze mit einem feuchten Tuche und lasse, indem man die Lösungsflasche unterstellt, nach Wegnahme des Fingers die Pipette auslaufen. Sobald der Strahl abbricht, führe man die Lösungsflasche hinweg, denn die zwei etwa noch nachfallenden Tropfen gehören, wie bei der ersten Aichung der Literflasche, nicht hinein. Die Spitze der Pipette muss deshalb 1 cm höher als der Hals der Flasche stehen, damit man nicht genöthigt sei, den anhängenden Tropfen abzustreichen.

Sehr zweckmässig bedient man sich bei diesen Analysen einer in einem Stativ befestigten Pipette (Fig. 115), die durch Ab- und Zufluss-

Digitized by Google

vorrichtung mit dem Vorrathsgefäss in Verbindung steht. Die Pipette hat 2 Marken, in dem oberen und unteren dünnen Ende eine, welche genau die 100 cbcm einschliessen. Durch Oeffnen des Quetschhahns *p* füllt sich die Pipette bis über die obere Marke und man lässt nun durch den Quetschhahn bei *n* den Meniscus bis an die 0 cbcm-Marke abfliessen. Jetzt setzt man die Probe unter, und lässt durch volles Oeffnen der Klemme bei *n* genau bis an die Marke 100 cbcm abfliessen, und bekümmert sich um das, was jetzt noch durch Zusammenfliessen über die 100 cbcm-Marke steigt, nicht mehr, weil die Pipette mit derselben Manipulation auf die Literflasche regulirt ist. An der Zwischenröhre mit Thermometer erkennt man die Temperatur der Kochsalzlösung.

Fig. 115.



Ab- und Zuflusspipette für 100 cbcm Kochsalzlösung.

Diese steht auf einem festen Stativ, oder noch besser in einem Schranke gegen Licht und Wärme geschützt, und durch eine Heberröhre oder einen Tubulus am unteren Ende ergiesst sie ihren Inhalt in die Pipette. Wenn man 20 bis 30 Liter Normalflüssigkeit bereitet hat, so ist es nicht zweckmässig, dieselben aus einem grossen Gefässe bis zu Ende zu verbrauchen, weil ein zu grosser Luftraum über der Flüssigkeit Veränderungen durch Verdunstung bewirken kann. Man vertheile die Lösung in 5 bis 6 Liter haltende, mit Kautschukstopfen verschlossene Flaschen, welche der Reihe nach zum Gebrauche kommen. Die in diesem Stopfen angebrachte Kugelröhre ist mit Wasser gefüllt, um die eintretende Luft schon mit Feuchtigkeit zu sättigen.

Noch einfacher bedient man sich der auf S. 139, Fig. 85, abgebildeten Vorrichtung zum Füllen der Pipette. Letztere ist in einem festen Stative

Digitized by Google

eingeklemmt, und so angebracht, dass die bewegliche Ausflussröhre der Füllflasche mit ihrem aufwärts gerichteten Kautschukröhrchen an die untere Spitze angelegt werden kann. Man öffnet mit der rechten Hand den Quetschhahn und lässt bis über die Marke steigen; dann schliesst man die Pipette oben mit dem Zeigefinger der linken Hand und lässt an die Nullmarke ablaufen. Man putzt am unteren Ende der Pipette den daran hangenden Tropfen ab, setzt die Probe selbst unter und lässt durch Entfernung des Fingers von der Pipette in einem Strahle abfliessen. Nachfliessende einzelne Tropfen lässt man nicht in die Probe fallen, weil die Aichung der Pipette in gleicher Weise geschehen ist.

Die Vorrathsflasche hat denn auch statt der Kohlensäureröhre in Fig. 85 eine mit Wasser gefüllte Kugelröhre.

Diese ganze Operation beruht auf der Voraussetzung, dass die 100-cbcm-Pipette jedesmal eine ganz gleiche Menge Flüssigkeit ausfliessen lasse. Diese Thatsache prüft man mit einer Wage. Man setzt auf die eine Seite ein leeres Glas, welches mehr als 100 cbcm fasst und 100 g dazu und bringt die Wage ins Gleichgewicht. Nun lässt man regelmässig eine Füllung der Pipette mit Wasser in das leere Glas einlaufen, setzt dies wieder auf die Wage, nimmt die 100 g weg und beachtet nun das Einstehen der Wage. Muss man Gewichte auf die andere Schale legen, so wiegt das Wasser 100 g + dem Gewicht; muss man Gewichte auf dieselbe Schale legen, so wiegt das Wasser 100 g — dem zugelegten Gewicht. Diese Versuche hat auch Mulder angestellt, und bei jedesmal zwei Wägungen sehr übereinstimmende Resultate erhalten. Die Unterschiede betragen zwischen 0 und 4 mg. Wenn man jedoch den Versuch öfter wiederholt, so kommen auch grössere Differenzen zum Vorschein von 15 bis 20 mg, und wenn man sie an verschiedenen Tagen wiederholt, so stellen sie sich oft noch grösser heraus. Trotz aller Reinlichkeit der Flüssigkeiten überziehen sich die Pipetten im Innern mit einer dünnen Schicht, welche das regelmässige Annetzen und Ablaufen stört. Bei jedem Auslauf saugt die Pipette eine gleiche Menge Luft aus dem umgebenden Raum ein, und die darin schwebenden Stäubchen setzen sich an die Wände an und veranlassen eine Veränderung ihrer Adhäsion. Es kommen noch dazu die Wirkungen der Wärme, welche die Flüssigkeit mehr wie das Glas ausdehnt, und im Winter die Kälte, welche sie zusammenzieht.

Damit die Pipette immer richtig ablaufe, muss sie von Zeit zu Zeit innerlich mit Aetzkali und darauf mit Salpetersäure ausgespült werden. Je grösser die Ausflussöffnung der Pipette ist, desto rascher leert sie sich aus, allein desto mehr rinnt auch von den Wänden nach, und natürlich desto grössere Unregelmässigkeiten können eintreten. Eine Pipette läuft gut aus, wenn die Auslaufszeit 2 bis $2^1/_2$ Minuten dauert. Es fallen dann nur ein oder höchstens zwei Tropfen Flüssigkeit nach. Ein passender Durchmesser der Ausflussöffnung ist 1 bis $1^1/_2$ mm. Nach dem Auslaufen müssen die Wände des Glases gleichmässig benetzt erscheinen.

Digitized by Google

Allerdings schützt man sich gegen jene Einflüsse durch öfter wiederholte Vergleichung mit 1 g Silber, allein diese Arbeiten sind auch zeitraubend und gegen eine Gefahr gerichtet, die aus einer Messung herrührt. Man würde diese Gefahr ganz beseitigen, wenn man überhaupt von der Messung absähe und an ihre Stelle eine Wägung treten liesse. Da bleibt nun die Wahl, entweder die Flüssigkeit oder das reine Kochsalz abzuwägen. Wählt man die Flüssigkeit, so ist immer noch nicht diejenige Veränderung der Flüssigkeit beseitigt, die von der Verdunstung im Innern des zum Theil entleerten Gefässes, durch Beschlagung der Wände mit Wassertropfen und Herabrinnen derselben auf die Oberfläche der Flüssigkeit entsteht. Dadurch wird die obere Schicht verdünnt und die untere koncentrirter werden. Das Wägen der Flüssigkeit könnte natürlich nur im Augenblick des Versuches geschehen, da man eine Flüssigkeit nicht ohne Verlust oder Verdünnung umgiessen kann. Es müsste also die Wägung in der Auflösungsflasche geschehen, und dann liefe man Gefahr, die bereits gemachte Auflösung zu verderben, oder durch eine Berechnung wieder herstellen zu müssen. Von allem diesen ist man befreit, wenn man das Kochsalz selbst wägt. Einige in diesem Sinne gemachte Versuche zeigten die leichte Ausführbarbeit und den sicheren Erfolg. Zu diesem Zwecke bedient man sich des gekörnten wasserklaren Steinsalzes. Wie dasselbe dargestellt und aufbewahrt werde, ist oben (S. 377) beschrieben worden. Man stellt sich nun ein genaues Gewicht aus Neusilberblech von 0·5141 g dar, und zwar durch doppelte Wägung, legt dies Gewicht auf die rechte Seite der feinen Silberwage neben ein kleines Schiffchen von Neusilberblech, bringt das Ganze ins Gleichgewicht, entfernt das Gewicht und wägt nun das Kochsalz genau ab. Die abgewogenen Mengen bringe man in kleine Glasröhrchen von 50 mm Länge und 10 mm innerer Weite, welche mit einem passenden Korke geschlossen senkrecht in Löchern eines Etui stehen. Die Abwägung des gekörnten Kochsalzes geht viel leicher als die des Silbers, da man nichts zu verkleinern hat, sondern mit dem blossen Wechsel der Körnchen jedes Gewicht herstellen kann. Man kann sie im Voraus zu gelegener Zeit vornehmen. Will man eine Kontrole machen, so gilt dieselbe für den ganzen Vorrath des gekörnten Kochsalzes und für das Kochsalzgewicht zu gleicher Zeit. Man löse demnach 1 g reines Silber auf, setze eine Portion Kochsalz, mit dem Kochsalzgewicht abgewogen, hinzu und lasse noch etwa 100 cbcm destillirten Wassers zulaufen. Mit aufgesetztem Stopfen schüttele man zur Abscheidung des Chlorsilbers, lasse klären und prüfe die überstehende Flüssigkeit mit Zehntelkochsalz- und Silberlösung. Treten die von Mulder angegebenen Erscheinungen ein, dass man zugleich mit der Zehntelkochsalzlösung und Zehntelsilberlösung leichte Trübungen erzeugt, so ist das Kochsalz und das Gewichtchen richtig. Gebraucht man aber mehr Kochsalzlösung als Silberlösung, so ist das Gewichtchen zu leicht. Man hat alsdann nicht alles Silber gefällt. Nach dem Resultat des Versuches zieht man dies ab. Gesetzt, man habe 10 Tropfen Koch-

Digitized by Google

salzlösung (oder $^1/_2$ cbcm Zehntellösung) gebraucht, so geht $^1/_2$ mg Silber ab, und die gefällte Silbermenge ist für dieselben Mengen Kochsalz ein- für allemal mit 0·9995 g Silber zu notiren. Hätte man 10 Tropfen Silberlösung gebraucht, so war zu viel Kochsalz vorhanden; das gefällte Silber beträgt dann 1·0005 g, ebenfalls ein- und für allemal. Die Unterstellung, dass das angewandte Silber reiner sei, als das angewandte Steinsalz, ist eine ganz unbegründete, sogar nicht einmal eine wahrscheinliche. Ist das Kochsalz ganz rein, so schlagen 0·5141 g genau 1 g Silber nieder, die Kontrolprobe mag stimmen oder nicht. Die Feststellung dieses Zahlenverhältnisses ist mit grösseren Mengen Substanz, reineren Stoffen und grösserer Sorgfalt angestellt, als bei der praktischen Ausführung der Silberprobe vorkommen können, so dass bei Anwendung von chemisch reinem und trocknem Kochsalz die Kontrolprobe überflüssig ist und es vollkommen im Ungewissen lässt, ob bei einer nicht vorhandenen Uebereinstimmung der Fehler im Silber oder im Kochsalz liege.

Die Anwendung gewogenen reinen Kochsalzes beseitigt

1. die Ungleichheit des Auslaufs der Pipette;
2. die aus der Verdunstung im Innern hervorgehende Verstärkung der Normalflüssigkeit;
3. die Unsicherheit wegen der Temperatur;
4. die täglich zu wiederholenden Kontrolproben um 1., 2. und 3. zu begegnen;
5. das Verschliessen, Ausspülen, Reinigen der Pipette mit Kali und Salpetersäure.

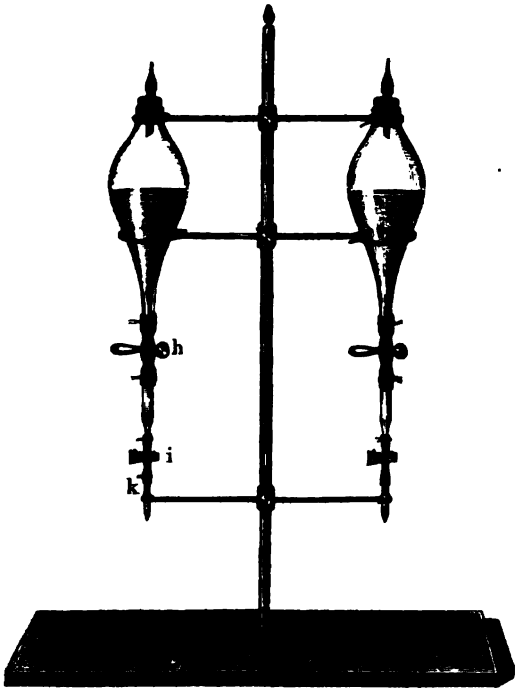
Man kann nicht in Abrede stellen, dass mit derselben Wage, womit das Silber gewogen wird und welche nach Mulder $^1/_{20}$ mg anzeigen soll, auch das Kochsalz auf $^1/_{20}$ mg genau abgewogen werden kann, was wegen des kleineren Atomgewichtes ungefähr $^1/_{10}$ mg Silber gleichzustellen ist, und soweit könnte man sicher sein, dass das im Ganzen gefällte Silber bis auf 0·0001 g oder $^1/_{100}$ Procent richtig angenommen ist. Es ist eine kleine Arbeit, 30 Kochsalzportion Glasröhrchen abgewogen hinein zu bringen, wobei es auch weniger noch auf gesparte Arbeit, als auf erlangte grössere Sicherheit abgesehen ist, und wodurch ferner der ganze Silberprobirapparat wesentlich vereinfacht und zusammengezogen wird. Arbeitet man mit gewöhnlichem Kochsalz oder mit koncentrirter Kochsalzlösung, so muss man natürlich auf das reine Silber zurückgehen. Da man aber Kochsalz chemisch rein in der Natur findet und auch leicht künstlich darstellen kann, so ist kein Grund vorhanden, eine Vereinfachung der Arbeit, die mit Gewinn für die Richtigkeit verbunden ist, von der Hand zu weisen.

Digitized by Google

Vollendung der Analyse.

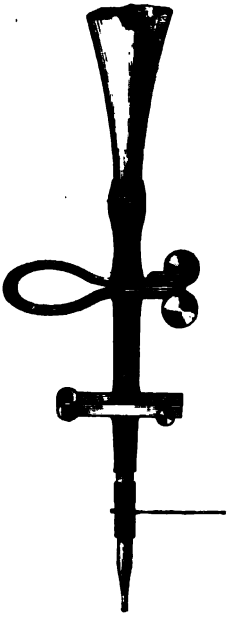
Nachdem durch die 100 cbcm Kochsalzlösung oder durch die 0·5141 g reines Kochsalz genau 1 g Silber ausgefällt ist, wird der Rest des noch nicht gefällten Silbers mit Zehntelkochsalzlösung bestimmt. Gay-Lussac bediente sich zu diesem Zwecke einer kleinen Stechpipette von 1 cbcm Inhalt, welche durch Eintauchen gefüllt, und jedesmal ganz in die Probe auslaufen gelassen wird. Mulder hat dafür einen eigenen, sehr zweckmässig konstruirten Tropfapparat angewendet, welcher in Fig. 116 abge-

Fig. 116.



Tropfapparat.

Fig. 117.



Zum Tropfapparat.

bildet ist. Zwei birnförmige Gefässe von Glas, sogenannte Scheidetrichter, sind unten mit einer Röhre von vulkanisirtem Kautschuk fortgesetzt. Auf dieser Röhre sitzen zwei Klemmen; die obere ein gewöhnlicher Quetschhahn, die untere aus einem federnden Metallplättchen gebogen, dessen Enden durch ein Schräubchen aneinander gedrückt werden können. Die Seiten dieser Klemme sind so gebogen, dass sie sich vermöge ihrer Elasticität immer öffnen, durch das Schräubchen werden sie so zusammengehalten, dass die Flüssigkeit nur in einzelnen leicht zählbaren Tropfen hervortritt. Man regulirt diese untere Klemme ein- für allemal so, dass sie diesem Zwecke entspricht, und dass die Tropfen in einzelnen Secunden

Digitized by Google

fallen. Der Quetschhahn dient dazu, das Ausfliessen ganz zu hemmen. Drückt man auf seine Griffplättchen, so fangen die Tropfen unten an hervorzutreten. Es ist wesentlich, dass das unterste gläserne Ausflussröhrchen im Stativ festgehalten werde, damit es nicht bewegt werden und die Tropfen zu früh abwerfen könne. Die Ausflussspitze ist so regulirt, dass 20 Tropfen genau 1 cbcm ausmachen. Man erreicht dies durch den Durchmesser des Endes der Glasröhre. Die untere Fläche der Spitze ist eben und matt geschliffen und die daran anstossenden äusseren Seitenwände sind mit Talg bestrichen. Dadurch wird die Adhäsionsfläche begrenzt und die Gleichheit der Tropfen bedingt.

Jeder Tropfen, welcher in die Probeflasche gelassen wird, und der sichtbare Wirkung thut, wird durch einen Kreidestrich neben der Probeflasche bemerkt. Die Grösse der Tropfen wird durch Zählen derselben in ein 3-cbcm-Röhrchen festgestellt und nach diesem Resultate die Spitze des Ausflussröhrchens passend verändert, bis genau 20 Tropfen 1 cbcm ausmachen.

Man ersieht leicht, dass Mulder's Methode eine viel grössere Schärfe zulässt als Gay-Lussac's, aber auch dass dieselbe viel mehr Mühe und Zeit erfordert. Zur Ausarbeitung der Methode ist dieser Tropfapparat gewiss ganz vortrefflich, ob aber die Praktiker in einem vielbeschäftigten Kontrolbureau sich damit einverstanden erklären, ist eine andere Frage. Gesetzt, man habe in der ersten Annäherungsprobe den Gehalt um fünf Tausendstel falsch genommen, was gewiss möglich ist, da man sogar den Strich auf dem Probirsteine zur Hülfe nimmt, so wären 100 Tropfen zuzuzählen und 100 Striche zu machen, und es bliebe auch nichts übrig, als alle diese Tropfen zu zählen, selbst wenn man an der sehr starken Fällung bemerkte, dass man noch weit vom Ziele wäre. Es ist auch einleuchtend, dass man fast ebenso viel Tropfapparate als Arbeiter haben müsste, weil die grosse Anzahl der Tropfen so viel Zeit in Anspruch nehmen würde, dass ein Tropfapparat von einem Arbeiter immer besetzt wäre.

Ich würde statt des Tropfapparates für jede einzelne Probe eine in 10tel cbcm getheilte kleine Quetschhahnbürette von 15 bis 20 cbcm Inhalt in Vorschlag bringen; sämmtliche 10 oder 20 Büretten sind an dem Arbeitstische ziemlich dicht neben einander auf Stativen angebracht, und jede Probe bleibt mit der Papphülse bedeckt bei ihrer Nummer stehen. Alle Büretten sind unten mittelst einer durch einen Quetschhahn geschlossenen seitlichen Röhre mit dem Vorrathsgefässe der Zehntelkochsalzlösung in Verbindung, so dass sie einzeln durch Oeffnen des Hahns von unten voll werden und durch den Ausflusshahn entleert werden. Die Einrichtung von Mulder, auf das Kautschukrohr zwei Klemmen zu setzen, von denen die eine das Fliessen in Tropfen bedingt, die andere aber im Zustande der Ruhe immer geschlossen ist, kann beibehalten werden, da sie sehr zweckmässig ist. Ausserdem soll das unterste Ausflussröhrchen, wie bei Mulder, stabil festgehalten werden. Eine einzige

Digitized by Google

Zehntelsilberbürette ist für den ganzen Tisch ausreichend, da sie regelmässig nicht gebraucht wird, sondern nur um überstürzte Proben wieder in Ordnung zu bringen.

Wenn keine Silberlösung gebraucht wird, so hat man gar nichts abzuziehen, sondern liest nach Vollendung des Versuchs an der Bürette ab. Da man leicht halbe Zehntel Cubikcentimeter ablesen kann, so ist die Genauigkeit ebenso gross wie bei Mulder, dagegen die Sicherheit des richtigen Maasses weit grösser, weil jede Veränderung in der Beschaffenheit der Ausflussspitze auf die Grösse der Tropfen einen Einfluss hat, nach der eben beschriebenen Art aber immer das Maass der verbrauchten Kochsalzlösung so richtig wie die Bürette selbst ist, und nicht aus dem Kleinen ins Grosse berechnet wird, wie es geschieht, wenn man 3 cbcm in Tropfen abzählt und dann 8 bis 10 cbcm gebraucht. Ist der Niederschlag ungewöhnlich stark, so kann man nach Erfahrung ganze Cubikcentimeter hinzulassen und erst tropfenweise vorgehen, wenn man aus der Gestalt des Niederschlages den dazu passenden Zeitpunkt erkennt. Zwischen jeder Probe lässt man die Bürette wieder bis 0 anlaufen. Eine Verwechselung oder ein Irrthum im Zählen ist unmöglich, da die Bürette sichtbar die Nummer der Probirflasche trägt. Die Flüssigkeit in der Ausflussspitze verdünstet leicht an dem nassen Ringe zwischen der Glas- und Kautschukröhre. Es ist deshalb nothwendig, die Kautschukröhre fest aufzubinden oder mit Schellack die Glasspitze einzukitten. Die ganze Silberprobe nach geschehener Lösung besteht demnach darin, mit der gewogenen Menge Kochsalz 1 g Silber zu fällen und nach dem Klären mit der Zehntelkochsalzlösung aus der kleinen Bürette die Probe zu vollenden.

Die zum Probiren erforderlichen Substanzen.

1. Reines Silber.

Dasselbe muss aus einem reinen Chlorsilber dargestellt werden. Die rohe Silberlösung muss in jedem Falle filtrirt werden, damit keine mechanische Beimengungen (Gold etc.) darin sein können. Man löse also Werksilber oder Münzen in reiner Salpetersäure auf, verdünne mit destillirtem Wasser und filtrire mit Auswaschen in eine grosse Flasche. Diese Lösung wird am sichersten mit reiner Salzsäure in einem kleinen Ueberschuss gefällt und längere Zeit warm gestellt, damit das Chlorsilber zusammengehe. Man giesse die gewöhnlich blaue Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, versetze mit etwas Salzsäure und Wasser, und lasse wieder absetzen. Die Salzsäure löst alle anderen Metalle, auch Blei, auf und entfernt sie von dem Chlorsilber. Die Auswaschung wird fortgesetzt, bis die klare abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine Spur einer Bräunung mehr zeigt. Es ist alsdann alles Kupfer entfernt, und, da es in der grössten Menge vorhanden war, auch alle anderen Metalle.

Digitized by Google

Das Chlorsilber muss nun in metallisches Silber verwandelt werden. Dies kann durch nasse Reduction oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron geschehen. Die Reduction geschieht am leichtesten durch Zink. Um sich gegen jede Verunreinigung von den aus dem Zink sich ablösenden Metallen zu schützen, umwickelt man den Zinkkolben mit dichtem Zeuge oder mit nasser Thierblase, aus welcher oben der an das Zink befestigte Silberdraht hervorragt. Man bringe das Chlorsilber in eine Porzellanschale und lasse es klar und dicht am Boden absetzen, füge Schwefelsäure zu dem überstehenden Wasser, lege den umwickelten Zinkkolben in die Mitte auf das Chlorsilber und biege den Silberdraht so, dass er mit seiner Spitze in das Chlorsilber eintaucht. Die Reduction geht ganz ruhig vor sich, an einem warmen Orte etwas schneller, und man kann leicht erkennen, wenn sie vollendet ist. Man hebt den Zinkkolben heraus, spritzt äusserlich das anhängende Silber ab, und entfernt ihn. Alle fremden aus dem Zink pulverförmig abgeschiedenen Metalle, wie Blei oder Zinn, stecken in der Hülle aus Zeug oder Blase, und nicht die kleinste Spur kann in das Silber gelangen. Das Silber wird erst mit Schwefelsäure behandelt, um das etwa darauf galvanisch niedergeschlagene Zink zu lösen, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Baryt keine Reaction mehr gibt. Die vorläufige Reduction hat vor dem Einschmelzen mit kohlensaurem Natron den Vorzug, dass man nachher grosse Mengen Silber in einem kleinen Tiegel einschmelzen kann. Alles durch Reduction aus Chlorsilber dargestellte Silber enthält immer noch merkbare Spuren von Chlorsilber, die sich mit Ammoniak gar nicht ausziehen lassen. Dies ist aber auch ganz überflüssig, da man bei der Einschmelzung darauf Rücksicht nehmen kann, Das noch feuchte Silber versetze man mit einer kleinen Menge kohlensauren Natrons und etwas Salpeter und Borax und trockne es aus. Zu dem Einschmelzen empfiehlt Mulder einen Porzellantiegel, was gewiss empfehlungswerth ist. Man kann ihn aber nicht dem freien Feuer aussetzen, sondern muss ihn, in einem hessischen Tiegel stehend und mit Sand umgeben, den man oben mit Borax bestreut, damit er sich vereinige und beim Ausgiessen nicht herausfalle, erhitzen. Einen hessischen Tiegel reibe man innen mit weissem Thon dicht aus und setze ihn ins offene Feuer einer kleinen Esse. Wenn er glühend ist, fülle man das getrocknete Silberpulver ein, welches sehr bald zusammensinkt, bedecke den Tiegel mit einem Deckel oder einem Stücke Dachziegel und vermehre das Feuer bis zum ruhigen Schmelzen, ohne dass das Silber gerade kocht, wodurch Verlust entsteht. Das geschmolzene Silber giesse man auf eine gut getrocknete Form aus Pfeifenerde, in die man nass einen Glasstab eingedrückt hat, um eine gerade Rinne zu machen. Das erstarrte Silber reinige man mit heissem Wasser von allen etwaigen Resten des Flusses und lasse es bei einem Goldarbeiter zu $^1/_2$ mm dicken Blechen auswalzen. Es dient einzig zur Stellung der Kochsalzflüssigkeit und zu den Kontrolproben.

Digitized by Google

Das aus den Silberproben herrührende Chlorsilber kann man nicht zu feinem Silber in einer Operation verarbeiten, sondern das daraus dargestellte Silber muss nach dem Ausgiessen noch einmal in Salpetersäure gelöst und wie oben behandelt werden. Alle Reductionsmethoden mit Kohlen sind zu verwerfen, weil das Silber leicht Kohlenstoff bindet. Ebenso ist die Gegenwart von Eisen nnd Eisenoxyd auszuschliessen, weil das Silber leicht eisenhaltig wird.

Das Ausgiessen des Silbers in kaltes Wasser liefert ein gekörntes, ganz brauchbares Silber, wobei man das Auswalzen vermeidet.

2. Salpetersäure.

Die einfachste und sicherste Art Salpetersäure zu reinigen ist ihre Rectification mit etwas doppelt chromsaurem Kali. Die in der Salpetersäure enthaltene Salzsäure wird sehr frühzeitig in Chlor verwandelt und die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt. Sobald die abtröpfelnde Säure keine Spur Chlor mehr mit Silber anzeigt, legt man ein reines Gefäss vor und destillirt fast zur Trockne. Alle Reinigungen mit Silber sind schlecht und überflüssig. Kommt die kleinste Spur Chlorsilber in die Retorte, so hat man die Chlorentwickelung auf die ganze Dauer der Destillation ausgedehnt, während sie ohne Silher im Anfange bald abläuft. Chlorsilber verwandelt sich mit kochender Salpetersäure in Chlorgas und salpetersaures Silberoxyd. Man rectificirt überhaupt nur starke Salpetersäure von 1·4 bis 1·44 specifischem Gewicht, und diese gibt ihr Chlor sehr leicht im Anfang ab, welches meistens in die Luft entweicht. Die vorab weggenommene chlorhaltige Salpetersäure enthielt so wenig davon, dass sie mit Silber kaum eine Fällung, sondern nur eine Trübung gab. Dieser unreine Vorlauf mit doppelt chromsaurem Kali destillirt gab über $^3/_4$ reine Säure. Wenn Mulder die Reinigung durch Destillation eine höchst dürftige Operation nennt, so meint er dies wohl von einer verdünnten und höchst unreinen Salpetersäure, und ohne den Zusatz von chromsaurem Kali. In der chemischen Fabrikation ist diese höchst dürftige Operation die einzige ausführbare, womit man ganze Ballons der reinsten Säure gewinnt.

3. Kochsalz.

Das käufliche Kochsalz lässt sich leicht reinigen, aber dennoch kann man das gereinigte Salz nicht bequem zum Fällen mit Abwägung gebrauchen, weil es sich nicht körnen lässt und immer viel feines Pulver enthält. Bei den im Ganzen sehr kleinen Mengen Kochsalz, die bei der Silberprobe verbraucht werden, da man mit einem Kilogramm Kochsalz 1850 Silberproben ausführen kann, kann man sich leicht die nöthige

Digitized by Google

Menge an reinem durchsichtigen Sal gemmae verschaffen. Man hat es zu prüfen auf Schwefelsäure, Kalk, Bittererde, Metalle. Trägt es äusserlich das richtige Kleid, so enthält es keinen dieser Stoffe.

Aus gewöhnlichem käuflichen Kochsalz kann man durch einfache Operationen sich ein reines Salz verschaffen. Es handelt sich darum, Spuren von Schwefelsäure, Kalk, Bittererde, Eisenoxyd zu beseitigen. Zu diesem Zwecke setzt man erst Barytwasser hinzu, welches Schwefelsäure uud Bittererde fällt, dann ohne Filtration kohlensaures Natron bis zu einem kleinen Ueberschuss. Hierdurch werden Baryt und Kalk gefällt. Man lässt warm absetzen, filtrirt und bildet Krystalle durch Eindampfen, aber nicht bis zur Trockne. Das erhaltene Salz kann man noch einmal umkrystallisiren. Die Krystalle trocknet man in einer Schale, zerreibt sie, erhitzt bis zu 300°C. und füllt in ein heisses Glas ein, welches mit einer Chlorkalciumröhre geschlossen ist. Es dient zur Bereitung der normalen Kochsalzlösung, falls man kein reines Sal gemmae haben kann. Verzichtet man darauf, dass die bereitete Normallösung sogleich richtig sei, indem man sie auf 1 g Silber stellt, so kann man sich auch der gesättigten Kochsalzlösung bedienen. Es ist dies vielleicht die einzige Salzlösung, auf welche die Temperatur so gut wie keinen Einfluss hat.

Nach Versuchen von Fuchs lösen 100 Thle. Wasser 36, nach Fehling 35·91 Thle. reines Kochsalz auf. Das specifische Gewicht der gesättigten Salzlösung beträgt nach Karsten 1·2046, nach Anthon 1·205; ich fand 1·204. 10 cbcm dieser gesättigten Lösung sollen nach den Beobachtern 3·183 g Kochsalz enthalten. Liebig fand als Mittel von vier Versuchen in 10 cbcm der Lösung 3·184 g Kochsalz. Um demnach eine Lösung zu bereiten, welche im Liter 5·414 g Kochsalz enthielte, müsste man $\frac{5{\cdot}414 \times 10}{3{\cdot}184} = 17{\cdot}004$ cbcm oder gerade 17 cbcm der gesättigten Kochsalzlösung abpipettiren und in einer Literflasche mit destillirtem Wasser bis an die Marke verdünnen. Mulder fand 17·13 cbcm bei 15°C. für nothwendig, um eine solche normale Kochsalzlösung herzustellen. Man kann sich natürlich nicht mit der ersten Darstellung begnügen, weil eine kleine Unrichtigkeit der Pipette, oder eine grössere Adhäsion der gesättigten Kochsalzlösung an die Wände des Glases ein verschiedenes Auslaufen bewirkt. Höchst wahrscheinlich liegt hierin die Ursache, dass sowohl Mulder als ich grössere Zahlen nehmen mussten, als nach der Berechnung erforderlich waren. Die gesättigte Kochsalzlösung ist jedenfalls ein leichtes Mittel eine nahezu richtige normale Kochsalzlösung darzustellen, die aus der gewöhnlichen 100 cbcm-Pipette herausgelassen gegen 1 g Silber gemessen wird, so dass man ihren eigentlichen Werth in Silber ausgedrückt erhält und diesen annimmt, ohne die Korrection in Wirklichkeit auszuführen. Da jedesmal nach einer Probe die Berechnung stattfindet, so ist es gleichgültig, ob man die erste Hauptfällung mit 1000 oder mit 998 bis 1002 in Rechnung zu stellen hat.

Digitized by Google

Korrection wegen der Temperatur.

Wegen der Ausdehnung jeder Flüssigkeit durch Erwärmen kann ihr Gehalt eigentlich nur bei derjenigen Temperatur richtig sein, wobei sie gestellt ist. Ist die Flüssigkeit wärmer, so ist sie ausgedehnter und enthält in demselben Raume von 100 cbcm eine kleinere Menge Kochsalz, als zur Fällung von 1 g Silber nothwendig ist; umgekehrt, wenn sie kälter als die Normaltemperatur ist, so enthält sie eine grössere Menge. Man müsste im ersten Falle noch eine kleine Menge Flüssigkeit mehr, im letzteren weniger als die 100 cbcm ausfliessen lassen. Glücklicherweise ist die Ausdehnung und Zusammenziehung der Flüssigkeit, wenn man sich nicht zu weit von dem Ausgangspunkte entfernt, sehr klein, und verursacht einen unbedeutenden Fehler.

Meistens sind die Lösungen in den Münzen für 15°C. titrirt. Die folgende Tabelle zeigt den Betrag der Korrection in Tausendsteln für die darüber stehenden Temperaturen:

10° bis 12°	13° bis 14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°C.
+ 0·2	+ 0·1	richtig	− 0·1	− 0·2	− 0·3	− 0·5	− 0·6	− 0·8	− 1·0

Diese Tabelle ist so zu verstehen, dass man dem nach der Analyse gefundenen Gehalt der Tausendtheile die in der zweiten Zeile stehenden Werthe je nach ihren Zeichen zufügen oder abziehen soll, um das richtige Resultat zu erhalten.

Fremde Metalle im Silber.

Aus den über diesen Gegenstand angestellten Versuchen geht hervor, dass das Kupfer, womit am häufigsten das Silber legirt vorkommt, gar keinen Einfluss auf das Resultat hat. Ferner sind ohne bemerkbaren Einfluss Mangan, Eisen, Zink, Cadmium, Nickel, Arsenik, Palladium, Zinn dagegen ist störend. Hat man in Salpetersäure gelöst, so entsteht Zinnsäure, welche sich nicht leicht absetzt und das Beobachten sehr erschwert. Man löst alsdann am besten in Schwefelsäure, wodurch das Zinn als Oxydulsalz in Lösung geht. Ist Platin mit Silber legirt, so löst es sich in Salpetersäure mit dem Silber auf, dagegen nicht in koncentrirter Schwefelsäure.

Wismuth ist ebenfalls hinderlich, weil es mit Kochsalz ein sehr unlösliches Oxychlorid bildet, also das Silber stärker erscheinen lässt, als es ist. Zusatz von Weinsteinsäure hält das Wismuth in Lösung, und Kochsalz bewirkt keine Fällung mehr. Besonders störend auf die Richtigkeit der Resultate ist die Gegenwart von Quecksilber. Bei dem Auflösen der Probe in heisser Salpetersäure entsteht salpetersaures Queck-

Digitized by Google

silberoxyd. Dieses Salz bildet ein Doppelsalz mit Chlorsilber und löst eine bedeutende Menge davon auf. Aus dieser Auflösung lässt sich das Chlorsilber gerade wie aus der Auflösung in salpetersaurem Natron durch Kochsalz niederschlagen, indem das salpetersaure Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid übergeht, welches keine lösende Macht mehr ausübt. Es gibt also auch hier einen sogenannten neutralen Punkt, nur sind die Ausläufer zu beiden Seiten der Fällung ungleich viel weiter ausgedehnt. In der Siedhitze ist die Lösungskraft des salpetersauren Quecksilberoxyds auf Chlorsilber so bedeutend, dass bei der Fällung von 1 g Silber durch die entsprechende Menge Normalkochsalzlösung oft kein Niederschlag von Chlorsilber entsteht. In gleicher Weise übt das salpetersaure Silberoxyd nach Weltzien[1]) auf das Silberjodid eine lösende Kraft aus. Steht die Lösung auf dem neutralen Punkt, so bringt sowohl Silber- als Kochsalzlösung eine Fällung hervor. Schon Levol hat als Gegenmittel der Uebelstände die Anwendung essigsaurer Alkalien vorgeschrieben, ohne den eigentlichen Zusammenhang der Sache zu kennen. Durch essigsaures Natron verwandelt sich das salpetersaure Quecksilberoxyd in essigsaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Natron, von denen dann das erste keine merkbar lösende Kräfte auf das Chlorsilber ausübt. Bei einer Wiederholung der Analyse könnte man das Quecksilber vorher durch Glühen vertreiben.

Uebrigens kann dieses Metall weder in Werksilber noch in Münzen vorkommen wegen der wiederholten Schmelzungen, welche diese Legirungen erleiden, sondern in den von dem Amalgamationsprocess herrührenden Silberbarren.

Die ungleiche Erstarrung der Silberlegirungen.

Wenn eine Legirung von Silber und Kupfer aus dem geschmolzenen Zustande durch Abkühlen in den festen übergeht, so scheiden sich die Bestandtheile in einem gewissen Maasse. Die schwerschmelzbarste Legirung erstarrt zuerst, und dazwischen ist noch eine leichter schmelzbare wie eine Flüssigkeit in einem Schwamme enthalten. Die flüssige Verbindung kann noch den Ort wechseln und wird von den zunehmenden Theilchen der bereits erstarrten verdrängt. Da die Abkühlung von aussen stattfindet, so begibt sich die leichter schmelzbare Masse in die Mitte des Zains. Mulder nennt diese Cohäsionserscheinung Liquation. Sie hat eine gleichlaufende Erscheinung in dem Pattinson'schen Silberraffinirprocess, wo das leichter schmelzbare silberreiche Blei aus dem bereits erstarrten reinen Blei wie aus einem nassen Schwamme herausläuft. Man war schon auf praktischem Wege auf diese Thatsache gekommen, indem die Analysen von verschiedenen Stellen einer Silberbarre weit

[1]) Liebig's Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 95, S. 127.

Digitized by Google

mehr aus einander liefen, als es die Genauigkeit der Methode bei einer angenommenen innigen Mischung erlaubte. Nicht bloss unreines Silber, sondern sogar 997 Tausendstel haltiges Silber zeigt diese Scheidung, wo die Probe von oben $^1/_4$ Tausendstel mehr zeigte, als die am Boden gewonnene. Von allen Silberkupferlegirungen zeigte allein die von 718·93 Tausendstel Feingehalt keine Scheidung; alle anderen stärkeren und schwächeren Legirungen zeigen die Scheidung in merkbarem Maasse, und zwar auch nicht gleichbleibend im selben Sinne, so dass die inneren zuletzt erstarrten Theile stärker und schwächer als die äusseren sein können. Levol untersuchte einen Silberbarren, aus dem 40 Frankenstücke geschnitten waren. Sie hätten 900 haben müssen, allein die einzelnen Stücke zeigten Gehalte von 900·44 bis 897·3, so dass die Grenzen der Gehalte 3·14 Tausendstel umfassen.

In den Zainen von höherem Feingehalt zeigen die Kanten einen geringeren, die Mitte einen höheren Feingehalt. Schneidet man am Rande eines holländischen $2^1/_2$ Guldenstückes 8 Stücke heraus, untersucht sie sämmtlich, so geben die gegenüberstehenden zwei höchsten Gehalte die Mittellinie der ursprünglichen Silberplatte an. An demselben $2^1/_2$ Guldenstücke fand Mulder Unterschiede von 1·5 bis 1·7 Tausendstel. Diese Thatsache gibt uns den Maassstab, wie weit die Genauigkeit der Analyse praktisch zu gehen habe. Wenn in demselben Geldstücke Unterschiede von bis zu 1·7 Tausendstel vorkommen, so hat es keinen vernünftigen Zweck mehr, mit Zeitverlust die Schärfe auf $^1/_{20}$ Tausendstel zu treiben. Die Analyse gibt nur den Gehalt des zur Probe genommenen Stückchens richtig an, lässt aber keinen Schluss, weder auf den ganzen Tiegelausguss, selbst nicht einmal auf ein grösseres Geldstück zu. Der Chemiker verbessert die Methode unbekümmert darum, ob man davon Gebrauch machen werde oder nicht; ihm ist es nur um die Wahrheit zu thun. Der Praktiker stellt sich die Frage, wie weit er von diesen Verbesserungen Gebrauch machen und mehr Zeit und Mühe aufwenden solle. Die Erscheinungen der Liquation, die man nicht beseitigen kann, geben uns die Ueberzeugnng, dass die von Gay-Lussac auf $^1/_2$ Tausendstel ausgearbeitete Analyse schon diese Grenzen erreichte und sogar überschritt.

Digitized by Google

Ammoniak, Kali, Natron, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaurer Kalk, Baryt, Strontian, Kohlensäure, Stickstoff etc.

sämmtlich durch Silber zu bestimmen.

1 cbcm Zehntelsilberlösung = $^1/_{10000}$ Atom jedes der genannten Körper.

Die Leichtigkeit und Schärfe mit welcher das Chlor unter Zuziehung des chromsauren Kalis bestimmt werden kann, erlaubt davon eine ausgedehnte Anwendung zu machen. Alle Verbindungen, welche in neutrale Chlorverbindungen verwandelt werden können, lassen sich auf diesem Wege mit grosser Schärfe analysiren. Indem man in einer neutralen Chlorverbindung das Chlor selbst bestimmt, hat man auch die damit verbundene Basis mit gleicher Schärfe bestimmt. Die Verwandlung der Oxyde und kohlensauren Salze in neutrale Chlorverbindungen geschieht durch Uebersättigen mit Salzsäure, Abdampfen bis zur Trockne und Erhitzen bis zu 110 bis 120° C.

1. Reines Ammoniak wird mit Salzsäure schwach sauer gemacht, in einer Porzellanschale ohne zu kochen eingedampft, und unter Umrühren mit einem Pistill bei etwa 120° C. vollkommen ausgetrocknet. Beim Lösen prüft man mit Lackmuspapier, ob die Salmiaklösung neutral sei. Man bestimmt sodann das Chlor mit Zehntelsilberlösung.

2. Kohlensaures Ammoniak.
   a. Das Ammoniak wie unter 1.
   b. Die Kohlensäure; man fällt mit Chlorbaryum und Ammoniak, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt und süsst den kohlensauren Baryt aus. Dann löst man ihn in warmer Salzsäure auf dem mit einem Uhrglase bedeckten Filtrum, süsst aus und dampft zur Trockenheit ab. Das Chlorbaryum würde bei Zusatz von chromsaurem Kali einen gelben Niederschlag von chromsaurem Baryt geben. Um dies zu verhüten, fügt man einen kleinen Ueberschuss einer Lösung von chlorfreiem Glaubersalz oder schwefelsaurem Kali hinzu. Der entstehende schwefelsaure Baryt hindert nicht die Erkennung der Reaction, ja er macht sie noch deutlicher, weil man nicht in die Flüssigkeit hinein-

Digitized by Google

sehen kann und deshalb von der gelben Farbe des chromsauren Kalis weniger getäuscht wird.

3. Kohlensaures Kali, Natron. Wenn sie Chlor enthalten, bestimmt man dieses zuerst. Wenn durch die starke Alkalität die Reaction weniger deutlich erscheint, so kann man das kohlensaure Alkali mit Salpetersäure zum Theil abstumpfen, oder man kann mit salpetersaurem Kalk oder salpetersaurem Baryt versetzen, wodurch die Flüssigkeit neutral wird und die Alkalität an den Niederschlag übergeht. Eine andere Probe übersättigt man mit Salzsäure und behandelt wie in 2.

4. Kohlensaurer Kalk, Baryt, Strontian. Man verwandelt in Chlorüre und bestimmt das Chlor in bekannter Weise. Chlorbaryum und Chlorstrontian zersetzt man mit schwefelsaurem Kali vor der Bestimmung. Chromsaurer Kalk ist löslich.

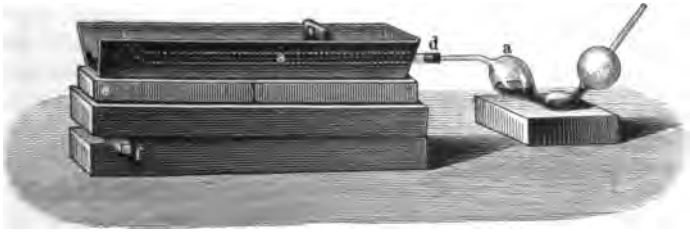
5. Organisch saure Alkalien und Erden. Sie werden durch Glühen kohlensauer, dann in Salzsäure gelöst, filtrirt, zur Trockne gebracht und bestimmt.

6. Kohlensäure. Ist die Kohlensäure in einer Flüssigkeit, so fällt man sie mit Ammoniak und Chlorbaryum durch Kochen, und dann wie in Nro. 2. Ist die Kohlensäure in Gasform vorhanden, so absorbirt man sie mit Barytwasser und behandelt den kohlensauren Baryt wie in Nro. 4.

7. Chlorsaure Salze. Wenn sie kein durch Silber fällbares Chlor enthalten, so kann man sie durch Glühen in Chlormetalle verwandeln, in denen man das Chlor in bekannter Weise bestimmt. Auch muss man sich überzeugen, dass keine unterchlorige Säure vorhanden ist, durch Jodkalium und Stärke, die davon gebläuet werden, zu erkennen. Die überchlorsauren Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Schwefelsäure keine gelbe Färbung hervorbringen.

8. Stickstoff der organischen Körper. Man leitet das durch Erhitzen mit Natronkalkhydrat erhaltene Gasgemenge in dem Varrentrapp-Will'schen Absorptionsapparat (Fig. 118) durch verdünnte Salz-

Fig. 118.



Varrentrapp-Will'scher Absorptionsapparat.

säure, dampft zur Trockenheit ab, wie in Nr. 1, und bestimmt das Chlor mit Zehntelsilberlösung. Die Operation ist ungleich leichter und sicherer

Digitized by Google

als die Wägung des Ammoniumplatinchlorids, und gibt ein viel schärferes Resultat als die alkalimetrische Methode.

9. Salpetersaure Salze, neutral und chlorfrei, mit starker Salzsäure zur Trockne eingedampft, geben Chlormetalle, deren Chlorgehalt bestimmt wird.

10. Alkaligehalt in Mineralien. Man schliesst das Pulver des von blossen Säuren nicht angreifbaren Minerals mit irgend einem alkalifreien Stoffe auf, z. B. den von Smith angegebenen Gemengen: auf 1 Thl. Mineralpulver, 1 Thl. Flussspath, 4 bis 5 Thle. gefällter kohlensaurer Kalk; oder: 5 bis 6 Thle. kohlensaurer Kalk und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Thle. Salmiak; oder 3 bis 4 Thle. kohlensaurer Baryt und 2 Thle. Chlorbaryum oder Barythydrat.

Die Zusätze des Flussspaths, Salmiaks und Chlorbaryums dienen nur dazu, die Gemenge schmelzbar zu machen. Die geschmolzenen Massen werden mit verdünnter Salzsäure erwärmt und zur Trockne gebracht, in Wasser aufgenommen und ein etwaiger Gehalt an Bittererde durch Barytwasser gefällt, filtrirt, um den Bittererde-Niederschlag zu entfernen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne abgedampft und durch Glühen in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel der Salmiak verflüchtigt. Man bestimmt nun das Gewicht des ganzen Restes von Chlormetall mit dem Tiegel oder nach vorher genommener Tara des Tiegels. Man löst in Wasser auf, setzt etwas chromsaures Kali zu und bestimmt das Chlor durch Silberlösung. Man hat nun zwei Thatsachen: nämlich 1. das ganze Gewicht der Chlorverbindung, welche Chlorkalium oder Chlornatrium sein kann, oder ein Gemenge von beiden, und 2. den Chlorgehalt derselben. Aus beiden lässt sich auf indirectem Wege der Gehalt an Kali und Natron berechnen.

Beide Angaben werden direct in Grammen erhalten. Es sei das Gewicht der beiden Chlormetalle $= S$ (Summe); das Gewicht des Chlors $= C$ (Chlor) und die unbekannten Grössen

$$\text{Chlorkalium} = x$$
$$\text{Chlornatrium} = y$$

So ist I. $$x + y = S$$

Das Chlorkalium enthält nach seiner Formel

$$\frac{35{\cdot}46}{74{\cdot}57} \text{ seines Gewichtes Chlor,}$$

und dieser Bruch gibt ausgerechnet 0·47553; das Chlornatrium enthält nach seiner Formel $\frac{35{\cdot}46}{58{\cdot}46}$ oder 0·60657 seines Gewichtes Chlor.

x Chlorkalium enthalten also x . 0·47553 Chlor, und
y Chlornatrium enthalten y . 0·60657 Chlor.

Beide Chlorgehalte sind aber gefunden und $= C$, es ist also

II. $$x \,.\, 0{\cdot}47553 + y \,.\, 0{\cdot}60657 = C.$$

Digitized by Google

Setzen wir y aus der Gleichung I. mit $S - x$ in die Gleichung II., so ist

$$x \,.\, 0{\cdot}47553 + (S - x)\, 0{\cdot}60657 = C, \text{ woraus}$$
$$x \,.\, 0{\cdot}47553 + S \,.\, 0{\cdot}60657 - x \,.\, 0{\cdot}60657 = C; \text{ ferner}$$
$$x\,(0{\cdot}60657 - 0{\cdot}47553) = S \,.\, 0{\cdot}60657 - C$$
$$x = \frac{0{\cdot}60657\ S - C}{0{\cdot}131}$$

oder noch einfacher $x = 4{\cdot}63\ S - 7{\cdot}63\ C =$ Chlorkalium.

Das Chlornatrium erhält man durch Abziehen des Chlorkaliums von der Summe S.

Da in den Mineralien kein Chlorkalium, sondern Kali und Natron enthalten ist, so muss dies noch berechnet werden; und zwar ist

Chlorkalium $\times$ 0·6317 = Kali,
Chlornatrium $\times$ 0·5303 = Natron.

Durch Differenziren der Formel $x = 4{\cdot}63\ S - 7{\cdot}63\ C$ erhält man

$$1.\ \frac{dx}{dS} = 4{\cdot}63 \text{ und } 2.\ \frac{dx}{dC} = -\ 7{\cdot}63,$$

d. h. ein Fehler in der Bestimmung der Summe S wird im Chlorkalium 4·63mal gemacht, und ein Fehler in der Bestimmung des Chlors wird 7·63mal in der entgegengesetzten Richtung gemacht. Ein Uebergewicht in S vermehrt das Chlorkalium, und ein Uebergewicht in C vermindert es. Man ersieht hieraus, dass man die indirecte Analyse nur mit Vorsicht anwenden solle.

Um die vorstehend beschriebenen Methoden durch den Versuch zu prüfen, wurde, statt vieler, die folgende Analyse vorgenommen.

Von chemisch reinem, frisch geglühtem kohlensauren Natron wurden 0·5 Gramm möglichst genau abgewogen und in ein Porzellanpfännchen gebracht, dieselben mit destillirtem Wasser übergossen und reine Salzsäure zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Während des Zugiessens der Salzsäure war das Pfännchen mit einem grossen Uhrglase bedeckt. Dieses wurde abgespritzt und das offene Pfännchen in einen heissen Raum gebracht, der vorzugsweise von oben erwärmt wurde. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit zu einem weissen Salze ausgetrocknet. Dasselbe wurde in destillirtem Wasser gelöst und zeigte sich dabei ganz neutral. Die Flüssigkeit wurde in ein 300 cbcm Glas gespült, und zu 300 cbcm verdünnt. Hiervon wurden 100 cbcm mit der Pipette herausgenommen, mit chromsaurem Kali versetzt und dann mit Zehntelsilberlösung abgemessen. Es wurden gebraucht zur Erscheinung der röthlichen Farbe des chromsauren Silberoxyds:

1. 31·5 cbcm 2. 31·5 cbcm

Ziehen wir für die drei kleinen Ueberschüsse 0·1 cbcm ab, so bleiben für die 300 cbcm 94·4 cbcm Zehntelsilberlösung. Multipliciren wir diese mit 0·0053, so erhalten wir 0·50032 g kohlensaures Natron statt 0·500 g.

Digitized by Google

Es enthält aber dieselbe Analyse gleichzeitig eine Bestimmung von

1. Kohlensäure,
2. Natron,
3. Chlor,
4. Chlornatrium,
5. Kohlensaurem Natron,

und zwar Nr. 1 und 2, insofern das kohlensaure Natron als Bestandtheile Kohlensäure und Natron enthält, Nr. 3, insofern Chlor entsprechend dem Natrongehalt gebunden wurde, und Nr. 4, insofern aus kohlensaurem Natron ein Aequivalent Kochsalz entstand. Berechnen wir nun diese vier Körper ihrem Atomgewichte nach auf 0·5 g reines kohlensaures Natron, so haben wir:

	nach der Formel berechnet	durch die Analyse gefunden
Kohlensäure . .	0·20755 g	0·20768 g
Natron	0·29245 „	0·29264 „
Chlor	0·3345 „	0·3347 „
Chlornatrium . .	0·5515 „	0·5516 „

Auch könnte man die Kohlensäure als durch Verbrennung von Kohlenstoff entstanden ansehen, und es wäre alsdann

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff . . .	0·0566 g	0·0564 g

und es würde sich der Gedanke anbieten, in der Verbrennungsanalyse der organischen Stoffe die Kohlensäure zu binden, und nach Verwandlung der kohlensauren Verbindung in die entsprechende Chlorverbindung das Chlor zu bestimmen, doch ohne Gewinn gegen die Wägung.

1 g trockner kohlensaurer Baryt wurde in Salzsäure gelöst und zur Trockne gebracht, dann gelöst, mit reinem schwefelsauren Natron versetzt, etwas chromsaures Kali zugesetzt und in eine 300 cbcm Flasche filtrirt und gut ausgewaschen. Es wurden 100 cbcm herausgesogen und mit Silberlösung gemessen. Es wurden gebraucht 34 cbcm, also im Ganzen 102 cbcm; diese mit 0·00985 multiplicirt geben 1·0047 g kohlensauren Baryt. Als Kohlensäurebestimmung betrachtet, haben wir in 1 g kohlensaurem Baryt:

	berechnet	gefunden
Kohlensäure . . .	0·2231 g	0·2246

Hat man das Kali mit Platin als Kaliumplatinchlorid gefällt, so kann man dies Salz durch Glühen mit der doppelten Menge neutralen oxalsauren Natrons zersetzen, und im Filtrat das Chlor mit $^1/_{10}$ Silberlösung bestimmen. 1 cbcm $^1/_{10}$ Ag. ist = 0·00157 g Kali.

Hierdurch wäre die Anwendbarkeit der Methode und die Genauigkeit ihrer Resultate zur Genüge bewiesen. Der einzelnen Fälle, wo sie die ausgezeichnetsten Dienste leistet, sind sehr viele und die Anwendung eine sehr ausgedehnte geworden.

Digitized by Google

Quecksilberoxydul.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Substanz für 1 cbcm $^1/_{10}$-Kochsalzlösung = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm Kochsalzlösung ist gleich
117. Quecksilberoxydul . .	Hg_2O	208	2·08 g	0·0208 g

Lösliche Quecksilberoxydulsalze werden durch eine Lösung von Chlornatrium zersetzt, indem sich Quecksilberchlorür als ein weisser unlöslicher Niederschlag ausscheidet. Da aber der Niederschlag sich nicht ballt, wie das Chlorsilber, so kann man das Ende der Operation nicht danach beurtheilen, dass sich kein Niederschlag mehr bildet, sondern man muss mit einem gemessenen Ueberschuss von titrirter Kochsalzlösung fällen, filtriren und den Ueberschuss des Kochsalzes durch eine titrirte Silberlösung unter vorherigem Zusatz von neutralem chromsauren Kali bestimmen. Es ist demnach die ganze Operation eine Restanalyse mit Chlorbestimmung.

Das Quecksilberoxydulsalz, meistens salpetersaures, wird in Lösung gebracht, zu welchem Zwecke man bei neutralen Salzen etwas reine Salpetersäure hinzufügen muss. Man bringt die klare Lösung unter die Kochsalzbürette und lässt bis zu einem kleinen Ueberschuss Kochsalz hinzu. Um dies zu erkennen, lässt man kurze Zeit absetzen und dann einige Tropfen Kochsalzlösung am Glase selbst herablaufen. Man kann leicht sehen, dass der Punkt der Fällung überschritten ist, aber nicht den Moment erkennen, wo er überschritten worden ist. Man filtrirt vom Quecksilberchlorür ab, und wäscht vollständig aus, wobei man jedesmal vollkommen ablaufen lässt, um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu vermehren. Das Filtrat ist nun von der zugesetzten Salpetersäure sauer. Man fügt neutrales chromsaures Kali hinzu, wodurch sogleich die rothe Farbe des sauren Salzes erzeugt wird. Man gibt tropfenweise eine Lösung von chlorfreiem kohlensauren Natron hinzu, bis die Farbe ins Kanariengelbe übergeht. Die Flüssigkeit wird unter die Silberbürette gebracht und einige Tropfen daraus hinzugelassen. Entsteht ein blutrother Fleck, so ist die Mischung neutral oder schwach alkalisch. Die Färbung durch die ersten Tropfen der Silberlösung muss aber auch wieder verschwinden, weil man sonst nicht sicher ist, einen Ueberschuss von Kochsalz angewendet zu haben. Bildet sich kein rother Fleck, so ist die Flüssigkeit noch

Digitized by Google

sauer, und man hat noch etwas kohlensaures Natron hinzuzufügen. Es wird jetzt Silberlösung hinzugelassen, bis eine Trübung der canariengelben Farbe nicht mehr verschwindet. Man zieht die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung von den zur Fällung angewendeten Cubikcentimetern Kochsalzlösung ab, und berechnet den Rest auf Quecksilberoxydul.

Zur Prüfung der Methode wurde von einem spiessig krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxydul 0·5 g abgewogen, in destillirtem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und mit Zehntelkochsalzlösung gefällt. Als davon 20 cbcm zugegeben waren, erschien in der überstehenden Flüssigkeit keine Trübung mehr. Es wurde filtrirt, das Filtrat mit chromsaurem Kali versetzt und mit chlorfreiem kohlensauren Natron schwach übersättigt, dann mit Zehntelsilberlösung die Reactionserscheinung hervorgebracht. Es wurde genau 1 cbcm davon verbraucht. Es sind also 19 cbcm Kochsalzlösung gefällt worden. 19mal 0·0208 giebt 0·3952 g Quecksilberoxydul = 79·04 Proc.

Zur Kontrolirung des Quecksilbergehaltes wurde 1 g desselben Salzes in einem vorher tarirten Porzellantiegel mit der Weingeistflamme erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten. Der Tiegel wurde mit einem kleinen Uhrglase bedeckt gehalten. Man erkennt den Punkt der vollständigen Zersetzung sehr scharf, wenn auf dem anfänglich gelb gewordenen Salze in der Mitte die letzte Spur gelb verschwindet und der schwarzen Farbe des erhitzten Quecksilberoxyds Platz macht. Es ist dies die einfachste Bestimmungsmethode und zugleich auch jene, deren sich Marignac bei Untersuchung dieser Salze (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 72, S. 61) bedient hat. Es legt sich ein ganz schwacher Anflug von Quecksilbersalz an das Uhrglas, welcher nach vorherigem Erhitzen, Tariren und Abwischen zu 0·002 g Quecksilberoxyd bestimmt wurde. Das übrig gebliebene Quecksilberoxyd wog 0·822 g = 82·2 Procent.

Berechnet man die 79·04 Proc. Quecksilberoxydul nach dem Verhältniss 208 : 216 auf Oxyd, so erhält man 82·18 Proc. Quecksilberoxyd, also mit obiger Analyse sehr genau stimmend.

Von einem anderen salpetersauren Quecksilberoxydul, welches in festen Krystallen angeschossen war, wurde 1 g nach der Methode auf Quecksilberoxydul bestimmt, und ebensoviel durch Erhitzen auf Oxyd behandelt. Letzteres hinterliess in zwei Proben:

1. 0·737,
2. 0·738 g Quecksilberoxyd.

Das gelöste Gramm erhielt 36·8 cbm Kochsalzlösung, und dagegen 2·6 cbcm Silberlösung. Es sind also 34·2 cbcm Kochsalzlösung das Maass des Quecksilberoxyduls. Dieses berechnet sich auf 0·7114 g = 71·14 Proc. Quecksilberoxydul. Und diese zu Oxyd berechnet geben 73·9 g Quecksilberoxyd, welches ebenfalls genau mit dem Erhitzungsversuch übereinstimmt.

Digitized by Google

Quecksilberoxyd.

a. Mit Kochsalzlösung.

Die Bestimmung des Quecksilberoxyds durch eine titrirte Kochsalzlösung ist von Liebig angegeben worden.

Wenn man möglichst neutrale Lösungen von Quecksilberoxyd mit phosphorsaurem Natron versetzt, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird. Sublimatlösung hingegen lässt sich mit den phosphorsauren Alkalien mischen, ohne dass eine solche Trübung entsteht.

Fügt man zu der Mischung der erstgenannten Salze, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzlösung hinzu, so setzt sich das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxyd mit dem Chlornatrium in Sublimat und phosphorsaures Natron um, der entstandene Niederschlag verschwindet und die Flüssigkeit wird klar und hell. Es gründet sich hierauf das Verfahren von Liebig, das Quecksilberoxyd in der salpetersauren Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Atom Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung 1 Atom Chlornatrium, und wenn man die Menge des zugesetzten Chlornatriums kennt, so weiss man damit den Gehalt der Lösung an Quecksilberoxyd. Die zu untersuchende Lösung darf natürlich kein Chlor, Brom oder Jod enthalten; es würde sonst eine dem Gehalte an diesen Salzbildnern entsprechende Menge Quecksilber nicht bestimmt werden; ferner darf sie weder freie Säure, welche die Entstehung des Niederschlages verhindern würde, noch fremde Metalle enthalten, deren phosphorsaure Verbindungen sich mit Chlornatrium nicht umsetzen, da diese die Erscheinung des Klarwerdens nicht zulassen würden.

Das phosphorsaure Natron ist nur der Indicator, und es liessen sich auch hier die ganz gleich wirkenden Stoffe, Harnstoff und Kaliumeisencyanid, anwenden. Von diesen ist die Harnstoffverbindung gegen freie Säure noch empfindlicher als das phosphorsaure Natron, und mit dem Kaliumeisencyanid klärt sich die Flüssigkeit häufig gar nicht mehr auf, wegen der unvermeidlichen Spuren fremder Metalle. Gegen freie Säure ist jedoch der Quecksilbereisencyanid-Niederschlag ganz unempfindlich. Wendet man Kochsalzlösung gegen eine gleiche Menge salpetersaure Quecksilberoxydlösung an, so erhält man ganz verschiedene Zahlen, je nachdem man den einen oder den anderen Stoff als Indicator anwendet.

10 cbcm einer möglichst neutralen Quecksilberoxydlösung gebrauchten zur Aufhellung:

Digitized by Google

mit phosphorsaurem Natron . 10·5 cbcm Zehntelkochsalzlösung,
mit Harnstoff . . . . . 6 bis 6·3 cbcm „
mit Kaliumeisencyanid . . . 9·6 cbcm „

Bei mehrfach wiederholten Versuchen gaben phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid am meisten übereinstimmende Resultate, während der Harnstoff weiter hinter ihnen zurückblieb. Je saurer die Flüssigkeit ist, desto eher verschwindet der Niederschlag mit Harnstoff, und es gehört nicht viel dazu, dass er von vornherein gar nicht entsteht. Es tritt demnach der Harnstoff bei dieser Analyse ganz aus dem Spiele. Phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid geben bei sehr neutralen Lösungen fast gleiche Zahlen. Da aber das phosphorsaure Quecksilberoxyd in Säuren löslich, da es ferner durch Veränderung seines Aggregatzustandes, indem es krystallinisch wird, fast unlöslich in Kochsalz wird, so muss es gegen Kaliumeisencyanid zurücktreten.

Der Versuch kann nun auch mit diesem Stoffe nicht in der Art angestellt werden, dass man den Niederschlag aus der zu untersuchenden Quecksilberoxydlösung und dem Kaliumeisencyanid durch Kochsalzlösung zum Verschwinden bringen will, sondern man muss, wie bei der Chlorbestimmung, die Quecksilberoxydlösung aus der Bürette in die Kochsalzlösung laufen lassen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Es ist nämlich ungleich schwieriger, zu beobachten, ob ein vorhandener Niederschlag schwächer wird, als ob in einer klaren Flüssigkeit ein Niederschlag entsteht. Da die Quecksilberlösung sehr leicht kleine Spuren fremder Metalle enthält, welche einen in Kochsalzlösung unlöslichen Niederschlag mit Kaliumeisencyanid geben, so kann man im ersten Falle, wenn durch ferneren Zusatz von Kochsalz der Niederschlag nicht merklich abgenommen hat, nicht wissen, ob man schon an der Grenze ist, wo der Quecksilberniederschlag gelöst ist, und nur der der fremden Metalle noch schwebt, da in diesem Falle jeder fernere Zusatz von Kochsalzlösung unwirksam ist; während man bei Zusatz von Quecksilberoxydlösung zur Kochsalzlösung eine sichtbare Vermehrung des Niederschlages bemerkt, wenn diese Grenze überschritten ist. Es hat deshalb auch schon Liebig bemerkt, dass eine leichte Trübung nicht zu achten und nur dann das Ende der Operation angezeigt sei, wenn jeder fernere Zusatz von Quecksilberoxydlösung eine Vermehrung des Niederschlages bewirkt.

Dass freie Säure auf den Versuch keinen Einfluss hat, ist offenbar ein grosser Vorzug.

Man hat demnach bei der Messung des Quecksilberoxyds in der folgenden Art zu verfahren. Man lasse 10 oder 20 cbcm Zehntelkochsalzlösung in ein sehr klar gereinigtes Glas mit flachem und weitem Boden, setze dieses auf schwarzes Papier, füge einige keine Krystalle Kaliumeisencyanid hinzu, welche sich sogleich lösen, und lasse nun die Quecksilberoxydlösung aus einer graduirten Bürette hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, sondern sich durch jeden Tropfen der Quecksilberlösung sichtbar vermehrt.

Digitized by Google

Die zu prüfende Lösung kann sauer sein, ohne dass das Resultat sich ändert. Um Genauigkeit zu erreichen, darf sie nicht koncentrirt sein. Man verdünne sie deshalb in einem bestimmten Verhältniss, am besten aufs zehnfache Volumen, indem man mit einer Pipette 10 cbcm der ursprünglichen Lösung abfasst, dieselbe in ein 100 cbcm Glas hineinlässt und nun bis zur Marke verdünnt.

Die zur Erzeugung eines sichtbaren Niederschlages nöthige Menge Quecksilberlösung enthält immer dieselbe Menge Quecksilberoxyd, nämlich ebensoviele Zehntausendstel Atome, als man Cubikcentimeter Kochsalzlösung angewendet hat. Da man die Flüssigkeit zehnfach verdünnt hat, so hat man die gefundene Menge Quecksilberoxyd zehnfach zu nehmen, um diejenige Menge zu erhalten, welche in den ausgezogenen 10 cbcm enthalten war.

Die bei verschiedenen Mengen Kochsalzlösung erhaltenen Zahlen sind gut proportional. Es wurden folgende Versuchsreihen gefunden:

Kochsalzlösung		Quecksilberoxydlösung		Differenz	
10	cbcm	10·2	cbcm	10·2	cbcm
20	„	19·8	„	9·6	„
30	„	29·3	„	9·5	„
40	„	39·1	„	9·8	„
50	„	48·8	„	9·7	„
60	„	58·5	„	9·7	„

Es kam nun auch darauf an, nachzuweisen, dass die aus der bekannten Zersetzungsart nach gleichen Atomen berechneten Mengen Quecksilberoxyd die richtigen wären. Wenn dies der Fall ist, so musste eine Zehntelquecksilberlösung sich mit der Zehntelkochsalzlösung geradeauf zersetzen. Es wurde demnach ein reines Quecksilberoxyd durch Erhitzen von dreimal umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul hergestellt. Die kleinen Spuren fremder Metalle mussten durch die dreimalige Erzeugung einer Mutterlauge entfernt sein. Das Atomgewicht des Quecksilberoxyds ist 108; es mussten also 10·8 g Quecksilberoxyd zum Liter gelöst werden. Dies wurde genau ausgeführt. Mit dieser Flüssigkeit wurden folgende Versuchsreihen erhalten:

Zehntelkochsalzlösung		Zehntelquecksilberoxydlösung	
10	cbcm	10·6	cbcm
20	„	20·8	„
30	„	31	„
40	„	41·2	„
60	„	61	„

Die grösseren Zahlen zur Rechten rühren offenbar von dem erzeugten Niederschlage her, da bei gleichen Atomen noch kein Niederschlag

Digitized by Google

entstehen kann. Die Ueberschüsse nehmen bei zunehmendem Volumen etwas, jedoch unbedeutend zu. Sämmtliche Ueberschüsse auf die fünf Versuche betragen 4·6 cbcm, für den einzelnen also im Durchschnitte 0·9 cbcm. Man hätte demnach als Korrection für den Niederschlag der verwendeten Quecksilberoxydmenge 0·9 cbcm abzuziehen und den Rest zu berechnen. Bringen wir diese Korrection an obiger Versuchreihe an, so erhalten wir folgende Resultate:

Gehalt an HgO		Gefunden
10 cbcm	0·10805	0·1048
20 „	0·21610	0·2150
30 „	0·32415	0·3252
40 „	0·43220	0·4354
60 „	0·64830	0·6493

Dass im vorliegenden Falle die zu untersuchende Flüssigkeit in die Bürette kommt, ist eine nicht zu vermeidende Unregelmässigkeit.

b. Durch Kaliumeisencyanid.

Da das Kaliumeisencyanid das Quecksilberoxyd zu einem in Säuren unlöslichen Niederschlage ausfällt und da ein Ueberschuss des Kaliumeisencyanids durch eine Reaction mit einem Eisenoxydulsalze nachgewiesen werden kann, so bot sich der Gedanke an, diesen Körper zur Bestimmung des Quecksilberoxyds durch vollständige Fällung zu verwenden. Das Kaliumeisencyanid ($Fe_2Cy_3 + 3\,KaCy = 329{\cdot}33$) setzt sich mit Metallsalzen in der Art um, dass 3 At. Metall an die Stelle von 3 At. Kalium treten, und letztere sich mit dem Sauerstoff des Metalls und mit seinen Säuren zu einem löslichen Kalisalze verbinden. Eine normale Zehntellösung muss demnach den dritten Theil eines Zehntel-Atoms $\left(\frac{329{\cdot}33}{3\,.\,10} = 10{\cdot}978\right)$ oder 10·978 *g* im Liter enthalten. Diese Lösung wurde hergestellt. Da dieses Salz in wässeriger Lösung der Zersetzung unterworfen ist, so wurde $^1/_4$ Liter Weingeist der Lösung zugefügt und nun erst die Literflasche gefüllt. Diese Lösung hält sich ziemlich gut. Sie wird etwas dunkler von Farbe und bedeckt den Boden der Flasche mit einem sehr leichten bläulichen Niederschlage. Nach viermonatlicher Aufbewahrung zeigte sich die Wirkung dieser Lösung ganz gleich mit jener einer eben frisch bereiteten. Bei Abhaltung von Licht hält sich die Lösung sehr lange, weshalb sie auch ohne Weingeist in einer Papphülse aufzubewahren ist.

Die Quecksilberoxydsalze bilden mit dieser Lösung einen grüngelblichen Niederschlag, der sich sehr schwer absetzt, und durch das beste Filtrirpapier durchläuft, besonders bei nicht sehr sauren Flüssigkeiten und beim Auswaschen. Die Probe über den Zustand der Flüssigkeit

Digitized by Google

muss deshalb durch eine Tüpfeloperation gemacht werden. Man bringt einen dünnen Glasstab in die Flüssigkeit und damit einen Tropfen auf weisses Filtrirpapier. Es setzt sich in der Mitte ein gelber Fleck vom Niederschlage auf, und um denselben bildet sich ein farbloser Wasserkranz. Daneben setzt man mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen eines Eisenoxydulsalzes auf, wozu sich am besten das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak eignet. Ein Gehalt an Eisenoxyd schadet übrigens nicht. Wo die beiden Tropfen ineinander laufen, bildet sich eine zarte blaue Linie (Fig. 119), wenn das Kaliumeisencyanid im Ueberschuss vorhanden war. Der gelbe Niederschlag wird durch Berührung mit Eisenoxydulsalz ebenfalls blau, worauf kein Gewicht zu legen ist.

Fig. 119.

Reaction durch Betupfung.

Man beobachtet die Stelle mit einer Loupe und gegen das Tageslicht gehalten. Sobald die blaue Linie erscheint, ist der Versuch beendet. Die Zahlen, welche man mit derselben Menge einer Quecksilberoxydlösung erhält, sind nicht konstant, und schwanken um ganze Cubikcentimeter. Was aber noch schlimmer ist, besteht darin, dass die Zersetzung nicht genau im Atomverhältnisse stattfindet. Der Niederschlag reisst immer unbestimmte Mengen von dem Kaliumeisencyanid nieder, wie das bekanntlich auch bei dem Blutlaugensalz der Fall ist. Man gebraucht deshalb grössere Mengen von dem Cyanid, als dem Oxydgehalt des Metallsalzes entspricht, und die Resultate fallen zu hoch aus.

Ein Tropfen reines Quecksilber, welcher **0·86** g wog, wurde in heisser Salpetersäure zu Oxyd gelöst, und bedurfte zur Hervorbringung der Reaction 91·6 cbcm Zehntelkaliumeisencyanidlösung. Diese mit 0·0100 multiplicirt geben **0·916** statt 0·86 g.

0·5 g reines Quecksilberoxyd gab in vier Versuchen:

1.	49·8	cbcm	Kaliumeisencyanidlösung.
2.	50·6	„	„
3.	51·2	„	„
4.	50·0	„	„
Mittel:	50·4	cbcm	Kaliumeisencyanidlösung

und diesen entsprechen **0·543** g statt 0·500 g. Es geht daraus hervor, dass die normale Lösung nur mit einer bedeutenden Korrection brauchbar ist, indem man für 1 cbcm der Cyanidlösung 0·00992 g Quecksilberoxyd statt 0·0108 g rechnen müsste. Die Methode ist also nicht zu empfehlen.

Digitized by Google

Zink.

Für die maassanalytische Bestimmung des Zinks, vorzugsweise zu hüttenmännischen Zwecken, liegen mehrere Methoden vor. Dieselben sind sämmtlich Tüpfelanalysen und um sie zu prüfen muss man eine titrirte Zinklösung haben. Am besten wählt man dazu die empirische Stärke mit 10 g Zink im Liter. Man stellt dieselbe aus 10 g reinem Zink dar, welches man in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst, was bei gegossenem Zink eine ziemlich langweilige Operation ist. Ich kann nicht mehr rathen, die Urflüssigkeit aus krystallisirten wasserhaltigen Salzen darzustellen, weil dieselben leicht verwittern, dagegen kann man reines Zinkoxyd sehr gut dazu verwenden, welches man leichter rein erhält, als metallisches Zink. In diesem Falle werden 12·459 g frisch geglühtes Zinkoxyd in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und zu 1 Liter verdünnt. Wenn man mit Schwefelnatrium arbeitet und eine alkalische Zinklösung haben muss, so löst man dieselbe Menge von 12·459 g Zinkoxyd in Salzsäure, setzt 5 bis 6 g Salmiak zu, und übersättigt mit Ammoniak, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Geglühtes Zinkoxyd lässt sich nicht in Ammoniak auflösen.

a. Mit Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz).

Zinksalze geben damit einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag, der durch ein Filtrum eben so leicht läuft, wie destillirtes Wasser. Als Indicator wird von Fahlberg[1]) Uranlösung empfohlen, welche mit einem Ueberschuss von Blutlaugensalz eine bräunliche Färbung hervorbringt. Zu diesem Zwecke werden Tropfen der essigsauren oder salpetersauren Uranlösung mit einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre oder kleinen Pipette auf eine Porzellantafel aufgesetzt, und von Zeit zu Zeit ein Tropfen der trüben Flüssigkeit der Reihe nach auf die Tropfen der Uranlösnng fallen gelassen. Der Niederschlag wirkt gar nicht auf die Uranlösung, was ein Vorzug ist. Sobald sich die bräunliche Färbung nach einiger Zeit zeigt, ist die Operation beendigt. Man hat die Zinklösung in einem Becherglase, in welchem durch Umschwenken die Vermischung stattfindet.

Viel sicherer operirt man, wenn man mit der Blutlaugensalzlösung bis zu einer entschieden kräftigen Reaction vorgeht, und dann aus einer zweiten Bürette titrirte Zinklösung zufliessen lässt, bis die bräun-

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 379.

Digitized by Google

liche Farbe eben verschwindet. Hier hat man aus der abnehmenden Stärke der Farbe ein sicheres Zeichen der Annäherung, während man nach dem ersten Verfahren nichts sieht, bis der richtige Punkt überschritten ist. Man reducirt die Blutlaugensalzlösung nach dem gefundenen Titer auf Zink und zieht die aus der Zinkbürette zugesetzte Menge ab.

Ein zweiter Vorzug besteht darin, dass Manganoxydulsalze, welche häufig das Zink begleiten, nicht hinderlich sind. Der mit Blutlaugensalz durch Mangansalze entstehende Niederschlag ist in Säuren löslich.

Die Zersetzung geht nicht im System vor sich. Nach der Formel sollte die Menge des Blutlaugensalzes die 6·5fache des metallischen Zinkes sein, sie ist aber in Wirklichkeit nur etwas mehr als die 4fache. Die Stärke der Blutlaugensalzlösung ist eigentlich eine beliebige, da man ihren Werth jedenfalls gegen die richtige Zinklösung feststellen muss. Um sie annähernd der Zinklösung gleichwerthig zu machen, löst man 41 g Blutlaugensalz zu 1 Liter auf und stellt dann den richtigen Werth durch wiederholte Versuche gegen Zinklösung fest. Die ganze Methode ist eine Nothanalyse, und von den schlechten eine der besseren, weil die Blutlaugensalzlösung titerbeständig ist.

b. Mit Kaliumeisencyanid.

Diese Bestimmung des Zinkes gründet sich auf seine Fällung aus saurer Lösung durch Kaliumeisencyanid. Der gelblichgrüne Niederschlag setzt sich nur sehr schwer ab. Man kann also das Ende der Operation nicht daran erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht, sondern durch Nachweisung eines Ueberschusses des Fällungsmittels. Dieses geschieht, wie bei der Bestimmung des Quecksilberoxyds, durch denselben Körper mittelst einer Tüpfeloperation auf Papier. Das Kaliumeisencyanid gibt mit Eisenoxydulsalzen bekanntlich einen blauen Niederschlag. Das gefällte Zinkeisencyanid wird aber ebenfalls durch Eisenoxydulsalze blau gefärbt, und es muss dieser Niederschlag vorerst entfernt werden. Dies geschieht durch Aufsetzen eines Tropfens der trüben Flüssigkeit und eines Tropfens einer Eisenoxydullösung neben einander auf Filtrirpapier, so dass die wässerigen Ränder beider Tropfen in einander laufen. Das Specielle dieses Verfahrens ist schon oben S. 407 bei der Quecksilberoxydbestimmung beschrieben worden. Die Kaliumeisencyanidlösung kann im System so dargestellt werden, dass $^1/_{30}$ At. oder 10·977 g Kaliumeisencyanid im Liter enthalten sind. Diese Flüssigkeit wird durch das Licht zersetzt und muss deshalb in umhüllten Gefässen aufbewahrt werden, und die Büretten müssen nach jedem Gebrauche wieder ausgeleert werden. Die Darstellung einer Flüssigkeit nach dem Atomverhältnisse nützt nichts bei diesem Körper, da die Zersetzungen nicht glatt aufgehen, und immer ein Theil des unveränderten Salzes im Niederschlage enthalten ist. Wegen der Unhaltbarkeit der Kaliumeisencyanidlösung im Lichte hat diese Methode keine Anwendung gefunden.

Digitized by Google

c. Mit Schwefelnatrium.

Zink wird aus einer ammoniakalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium als weisses Schwefelzink gefällt, das einzige weisse Schwefelmetall, welches existirt. Der Niederschlag setzt sich sehr langsam ab, und man kann nicht wie bei Chlorsilber durch Schütteln eine Klärung der Flüssigkeit bewirken. Man muss also durch irgend eine Reaction feststellen, ob eine kleine Menge Schwefelnatrium im Ueberschuss vorhanden ist. Unglücklicherweise wirkt in allen Fällen das Schwefelzink auf die Reagentien wie das Schwefelnatrium selbst, und man ist deshalb genöthigt, die Prüfungen ausserhalb der Flüssigkeit, wo möglich mit einer kleinen Filtration zu vollenden.

Die verschiedenen Modificationen des Verfahrens unterscheiden sich auch lediglich durch die Art der Reaction. Das Schwefelnatrium ist bei allen dasselbe. Es wird dargestellt, indem man Schwefelwasserstoffgas in kohlensäurefreie etwas verdünnte Natronlauge von 1·094 specif. Gewicht bis zur Sättigung einleitet, und dann noch so viel Natronlauge zusetzt, dass eben der Geruch aufhört, und das Ganze zum vierfachen Volum verdünnt. Man fasst es in kleine vollständig gefüllte Gläser mit Kork- oder noch besser mit Kautschukstopfen ab, die man auf die Stopfen gestellt aufbewahrt. Es ist in diesem Zustande sehr lange haltbar. In halbgefüllten angebrochenen Flaschen oxydirt es sich allmälig unter Bildung von unterschwefligsaurem Natron ohne gelb zu werden. Es ist auch so noch im Verhältniss zu seinem Gehalt an Schwefelnatrium brauchbar.

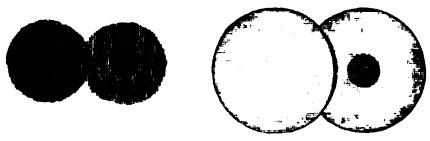
Von den Verfahrungsarten, dasselbe anzuwenden, war eine der ersten jene von Schaffner. Er liess einige Tropfen mässig starker Eisenchloridlösung in die ammoniakalische Zinklösung fallen, wodurch Flocken von gelbem Eisenoxydhydrat entstanden, die man ganz zu lassen suchte, indem man später nur leise umschwenkte, aber nicht eigentlich schüttelte. Die Wirkung auf das Schwefelzink war hier vermieden, da zwei ausgeschiedene Körper nicht auf einander wirken konnten. Allein die Wirkung des Schwefelnatriums war dadurch auch verzögert und da das Schwarzwerden des Eisenoxydhydrates die Entscheidung bringen sollte, so trat diese oft noch ein, wenn man schon fernere Zusätze von Schwefelnatrium gemacht hatte. Der grösste Fehler dieses Reagenzes war seine Trägheit. Darauf wurde Nitroprussidnatrium mit Betupfung vorgeschlagen. Die Reaction war rein, weil durch das Aufsetzen auf Filtrirpapier das Schwefelzink sich festsetzte, und nur die löslichen Stoffe im nassen Wasserkranz zur Wirkung kamen. Die Wirkung war nicht empfindlich genug, da man nur eine sehr kleine Menge Substanz zur Einwirkung bringen konnte.

Darauf schlug ich eine alkalische Bleilösung vor, die beim Aufsetzen auf Filtrirpapier neben der Probeflüssigkeit am Rande, wo beide Tropfen

Digitized by Google

in einander liefen, nach Fig. 120 einen schwarzen Kranz hervorbrachten. Auch diese Reaction war zu wenig empfindlich, weil sie nur auf der Oberfläche des Papieres erscheinen konnte. Es handelte sich darum, eine Metalllösung zu finden, die von dem Schwefelnatrium gefärbt wurde, aber gegen das Schwefelzink indifferent wäre. Diejenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen in Säuren unlöslich sind, konnten nicht genommen werden, weil sie vom Schwefelzink angegriffen werden und sich schwarz niederschlagen, wie Kupfer, Silber, Blei. Es musste also ein Metall aus der Zinkreihe selbst genommen werden; und solche, die mit Schwefelnatrium einen schwarzen Niederschlag geben, das Schwefelzink aber nicht angreifen, haben wir drei: Nickel, Kobalt und Eisen, welche auch schon alle angewendet worden sind.

Fig. 120.



Reaction mit Bleilösung durch Betupfung.

Man setzt einen Tropfen der weissen Flüssigkeit mit dem Schwefelzink auf Porzellan auf und rührt einen Tropfen neutrales Nickelchlorür hinein. Eine schwärzliche Färbung zeigt die vollständige Fällung des Zinkes und einen kleinen Ueberschuss von Schwefelnatrium an.

Das von Deus[1]) empfohlene Kobaltpapier, ein mit Kobaltchlorür getränktes Filtrirpapier, ist viel weniger empfindlich als die Nickelreaction bei Vermischung der beiden Flüssigkeiten. Kobaltchlorür als Flüssigkeit angewendet gibt schon mit der alkalischen Flüssigkeit Fällungen und Farbenwandlungen, welche leicht täuschen können. Eisen wird am besten in alkalischer Lösung angewendet. Man versetzt Eisenchlorid mit etwas Glycerin und fügt dann Aetzkali hinzu, wodurch eine sehr hellgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht, die mit Schwefelnatrium einen copiösen Niederschlag von schwarzem Schwefeleisen bildet. Die Empfindlichkeit ist sehr gross. Im Allgemeinen ziehe ich das Nickelchlorür vor.

Endlich empfahl Schott[2]) das im Handel unter dem Namen Polkapapier vorkommende mit kohlensaurem Bleioxyd überzogene glänzend gewalzte Papier, welches zu Visitenkarten verwendet wird. Er lässt einen Theil der Flüssigkeit, die mit einer Glasröhre aus dem Glase herausgehoben wird, über das Papier in das Gefäss zurückfliessen und beobachtet die benetzte Stelle. Diese Operation ist umständlich. Setzt man einen von ausgeschiedenem Schwefelzink trüben Tropfen auf das Bleipapier, so senkt sich das Schwefelzink und die Stelle wird schwarz, wenn auch kein freies Schwefelnatrium vorhanden war.

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 465.
[2]) Ebendaselbst 10, 209.

Digitized by Google

Dieser Umstand soll nun durch das Darüberfliessenlassen vermieden werden.

Als Titersubstanz dient die schon S. 408 beschriebene empirische ammoniakalische Zinklösung mit 10 g Zink im Liter. Das Schwefelnatrium hat keinen bestimmten Titer, sondern dieser wird nach der Zinklösung in folgender Weise genommen.

Der gewöhnliche Usus besteht darin, dass man die ammoniakalische Zinkflüssigkeit unter die Schwefelnatriumbürette bringt, und so lange davon unter öfterem Prüfen zusetzt, bis die Probe mit dem Nickelchlorür anschlägt. Da man kein Zeichen der Annäherung hat, so ist dies eine sehr ermüdende Arbeit, wobei man leicht den richtigen Punkt überschreitet. Es ist deshalb viel sicherer, wenn man zwei Büretten neben einander aufstellt, von denen die eine titrirte Zinklösung, die andere die Schwefelnatriumlösung enthält. Man lässt nun zur Nehmung des Titers aus der Zinkbürette eine beliebige Zahl Cubikcentimeter ausfliessen, bringt die Flüssigkeit unter die Schwefelnatriumbürette, und lässt im starken Strahl einfliessen, während man anfangs alle 5 cbcm, später alle ganze Cubikcentimeter eine kleine Probe mit Nickelchlorür macht, bis die Reaction kräftig und unzweideutig eintritt. Man hat dann den Fällungspunkt etwas überschritten, und bringt nun die Probe unter die Zinkbürette, indem man Zinklösung vorsichtig einfliessen lässt und öfter die Probe wiederholt. Man hat jetzt an der abnehmenden Intensität der schwarzen Färbung ein Zeichen, dass der Ueberschuss an Schwefelnatrium sich allmälig vermindert, bis nach einem kleinen Zusatz die schwarze Färbung nicht mehr erscheint. Man liest nun beide Büretten ab. Der verbrauchte Zinkgehalt ergibt sich unmittelbar aus der Anzahl der Cubikcentimeter, indem man den Punkt um zwei Stellen links rückt. Gesetzt, man habe 43·7 cbcm Zinklösung verbraucht, so sind darin 0·437 g Zink enthalten. Diesen Zinkgehalt dividirt man durch die Anzahl der Cubikcentimeter Schwefelnatrium und erhält so den Werth von 1 cbcm Schwefelnatriumlösung in Zink ausgedrückt. Man wiederholt diesen Versuch noch einmal mit einer anderen Anzahl Cubikcentimeter, und erkennt aus dem Vergleiche der beiden Resultate die Schärfe der Probe.

Bei der Analyse verfährt man in ähnlicher Weise. Man bringt die ammoniakalische Zinklösung unter die Bürette, bis die Reaction deutlich eintritt; nun geht man aus der bis Null gefüllten Zinkbürette rückwärts, bis zum Verschwinden der schwarzen Färbung. Den Zinkgehalt berechnet man aus dem Schwefelnatrium nach dem ermittelten Titer in Grammen, und zieht davon die Zinkmenge der Zinkbürette ab. Den Rest berechnet man auf die Probe.

Das Schwefelnatrium muss nun aber auch eine passende Stärke haben. Ist es sehr stark, so sind die Ablesungen zu ungenau, aber bei der Bereitung ist es vortheilhaft, es koncentrirt darzustellen. Es muss also verdünnt werden. Um nun hier nicht ins Blinde zu laufen, muss

Digitized by Google

man sich eine gewisse Stärke in Aussicht nehmen, und dazu könnte keine passender sein, als dass es sich mit der empirischen Zinklösung zu gleichen Volumen zersetzte. Um das zu bewirken, muss man das concentrirte Schwefelnatrium mit Zinklösung ausmessen. Ein konkreter Fall wird dies am besten zeigen.

Ein frisch bereitetes Schwefelnatrium wurde in die Bürette eingefüllt und daraus eine nachher abzulesende Menge herausgelassen, dann mit Zinklösung ausgemessen, und weil der Punkt überschritten war, noch einmal Schwefelnatrium und Zinklösung zugelassen. Es fand sich, dass 10·6 cbcm Schwefelnatrium gleich 121·2 cbcm Zinklösung waren. Es mussten also 10·6 cbcm Schwefelnatrium zu 121·2 cbcm, oder 87·5 cbcm zu 1 Liter verdünnt werden. Dies geschah in dem Mischcylinder und nun waren 13 cbcm Zinklösung gleich 13·2 cbcm Schwefelnatrium; darnach wäre 1 cbcm Schwefelnatrium $= \frac{0{\cdot}13}{13{\cdot}2} = 0{\cdot}0099$ g Zn, und konnte so bleiben.

Diese rasch fördernden Analysen haben nur bei hüttenmännischen Anstalten einen praktischen Werth. Für die wissenschaftliche Analyse einer Zinkverbindung wird man immer die Gewichtsanalyse beibehalten, denn bei nur einer Analyse ist auch nichts an Zeit und Mühe gewonnen, weil die Herstellung der Flüssigkeiten und ihre Titerstellung sich nur dann lohnen, wenn täglich viele Analysen gemacht werden. Es wird deshalb die Aufschliessung der Erze und die Ausführung der Analyse im angewandten Theil näher besprochen werden.

Es ist noch zu bemerken, dass eine Rückmessung des überschüssigen Schwefelnatriums im Filtrat durch Jodlösung unthunlich ist, weil das Schwefelnatrium immer unterschwefligsaures Natron enthält, welches auf Jodlösung, aber nicht auf Zinklösung wirkt.

Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff.

$$\begin{aligned} Zn \times 0{\cdot}523 &= S\,H \\ Zn \times 1{\cdot}199 &= S\,Na \\ Zn \times 1{\cdot}694 &= S\,K \\ Zn \times 1{\cdot}045 &= S\,N\,H_4. \end{aligned}$$

Die löslichen Schwefelmetalle werden leicht und scharf mit einer ammoniakalischen Zinklösung gemessen. Die Operation ist die umgekehrte der Zinkbestimmung, und eine Zinklösung von bekanntem Gehalt ist die Maassflüssigkeit. Um sicher zu sein, dass kein Schwefelwasser-

Digitized by Google

stoff entweicht, setzt man noch etwas Aetznatron zu. Man bringt die Schwefelalkalilösung unter die Bürette und lässt so lange Zinklösung zufliessen, bis ein Tropfen auf Nickelchlorürlösung aufgesetzt keine schwarze Färbung mehr erzeugt.

Da Schwefelzink gleiche Atome Zink und Schwefel enthält, so zeigt $^1/_{10}$ Atom Zink in einer Lösung auch $^1/_{10}$ Atom eines einfachen Schwefelalkalimetalles an. Hat man also im System $^1/_{10}$ Atom = 3·253 g Zink erst in Säure, dann in Ammoniak gelöst und zu 1 Liter verdünnt, so zeigt 1 cbcm dieser Flüssigkeit

0·0016 g Schwefel,
0·0039 g Schwefelnatrium (S Na),
0·005511 g Schwefelkalium (S K),
0·0034 g Schwefelammonium ($S N H_4$)

an. Bequemer ist es, sich der empirischen Zinklösung, mit 10 g Zink im Liter, zu bedienen und durch einfache Multiplication das Resultat zu erhalten. Wenn 17 Schwefelwasserstoff gleich 32·53 Zink sind, so ist die aus der Bürette berechnete Menge Zink mal $\frac{17}{32{\cdot}53}$ = Schwefelwasserstoff; oder $x \,.\, 32{\cdot}53 = 17$,

$$\text{also der Factor} = \frac{17}{32{\cdot}53} = 0{\cdot}523.$$

In gleicher Weise sind die anderen Factoren berechnet. Den Zinkverbrauch gibt unmittelbar die Bürette in Grammen, wenn man bei den Cubikcentimetern den Punkt um zwei Stellen nach links rückt.

Es erforderte 1 cbcm eines vorhandenen Schwefelnatriums 11·6 cbcm empirische Zinklösung; diese enthalten 0·116 g Zink, und diese mit 1·1993 multiplicirt geben 0·0139 g S Na in 1 cbcm Flüssigkeit. Schwefelwasserstoffwasser ist wohl für diese Analyse zu verdünnt, und man wird zu dieser Bestimmung eine der anderen Methoden wählen. Die Methode eignet sich wegen ihrer bequemen Ausführbarkeit besonders zu technischen Bestimmungen, zur Bestimmung der Schwefelalkalien in Pottasche, Sodarohlaugen.

Digitized by Google

Schwefelsäure.

a) Mit Bleisalzen.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$ Bleilösung = 1 Prc. Subst.	1 cbcm $\frac{N}{10}$ Bleilösung ist gleich
118. Wasserleere Schwefelsäure	SO_3	40	0·4 g	0·004 g
119. Schwefelsäurehydrat . . .	$SO_3 + HO$	49	0·49 „	0·0049 „
120. Schwefelsaures Kali . . .	$SO_3 + KO$	87·11	0·8711 „	0·008711 „
121. Schwefelsaures Natron .	$SO_3 + NaO$	71	0·71 „	0·0071 „

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Salzen hat Levol[1]) eine Methode angegeben, die leider nur in Ermangelung einer besseren Beachtung verdient. Er fällt die Schwefelsäure mit einer titrirten Bleilösung, setzt aber der Salzlösung eine kleine Menge Jodkalium zu, welches als Indicator dient. Durch die Bleilösung wird schwefelsaures Bleioxyd und Jodblei gefällt, von denen das letztere durch seine schöne gelbe Farbe erkennbar ist. Es soll nun erst dann Jodblei gefällt werden, wenn alle Schwefelsäure gefällt ist. Allein dies ist die kranke Stelle an dieser Methode. Jodblei und schwefelsaures Alkali zersetzen sich allerdings in schwefelsaures Bleioxyd und Jodalkalimetall, allein sehr langsam.

Setzt man zu einer kalten Lösung eines jodkaliumhaltigen schwefelsauren Salzes einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich eine gelbe Färbung und diese verschwindet häufig nicht in den ersten zehn Minuten. Erwärmt man das Gemenge, so geht die Entfärbung rascher vor sich, indem nun Jodblei gelöst wird, und sich mit dem ebenfalls gelösten schwefelsauren Alkali umsetzt. Alles aber, was die Löslichkeit des Jodbleies vermehrt, ist ein Eingriff in die Function des Indicators, denn gerade die Fällung des Jodbleies soll das Ende der Operation anzeigen. Würde man die Flüssigkeit verdünnen und erhitzen, so würde zwar die Zersetzung augenblicklich vor sich gehen,

[1]) *Bulletin de la Société d'encouragement*, Avril 1853, p. 220; Dingler's polyt. Journ. Bd. 128, S. 447.

Digitized by Google

allein es könnte sich dann kein Jodblei ausscheiden und das Ziel wäre verfehlt.

Wenn man frisch gefälltes Jodblei mit grossen Mengen Glaubersalz schüttelt, so verschwindet die gelbe Farbe des Jodbleies erst nach Stunden vollständig, und eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, welche mit Jodkalium versetzt und durch Bleilösung bis zur bleibend gelben Farbe gebracht war, zeigte filtrirt mit Barytsalzen noch reichlichen Gehalt an Schwefelsäure.

Es ist eine wesentliche Bedingung bei Anwendung von Indicatoren, dass die damit hervorgerufene Erscheinung durch Vermischung mit dem zu bestimmenden Körper augenblicklich wieder verschwinde. Alle guten Methoden haben diese Eigenschaft; so z. B. entfärbt schweflige oder arsenige Säure augenblicklich die bereits gebildete Jodstärke, Chlornatrium das chromsaure Silberoxyd. Bei obiger Methode ist dies nun nicht der Fall, denn umgekehrt wird frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd mit Jodkalium übergossen gelb, was eine Bildung von Jodblei anzeigt. Da die Zersetzung zwischen Jodblei und schwefelsaurem Salze nicht zu Ende geht, so ist einleuchtend, dass man die Schwefelsäure zu gering bestimmen werde, trotzdem dass ein Theil der Fällungsmittels auf einen ganz fremden Körper, das Jodkalium, verwendet worden ist. Um die Zahlenresultate zu prüfen, wurde eine normale Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit 1 At. oder 165·57 g im Liter angefertigt, und zum Bestimmen eine Lösung von 5 g reinem schwefelsauren Kali zu 500 cbcm. Jeder Cubikcentimeter enthielt 0·010 g schwefelsaures Kali, und 1 cbcm der Bleilösung entsprach $^1/_{1000}$ At. oder 0·08711 g schwefelsaurem Kali.

50 cbcm schwefelsaure Kalilösung, welche 0·5 g Salz enthielten, wurden kalt mit Jodkalium versetzt und mit der Bleilösung bleibend gelb titrirt. Es wurden 4·2 cbcm Bleilösung gebraucht. Dies giebt 0·365862 g schwefelsaures Kali statt 0·5 g. Eine Wiederholung gab nur 0·34844 g.

50 cbcm schwefelsaure Kalilösung stark erhitzt, zeigten das Verschwinden der gelben Farbe recht schön, und es wurden gebraucht

1) 6 cbcm = 0·52266 g $SO_3 + KO$
2) 5·7 „ = 0·49653 „ „ „

Die gelbe Flüssigkeit wurde durch Erhitzen farblos und durch Abkühlen wieder gelb. Indem wir durch Erhitzen die Löslichkeit des Jodbleies förderten, überschritten wir die Grenze der Fällung und erhielten mehr schwefelsaures Kali, als vorhanden war. Man ersieht daraus, dass man durch kalte Fällung zu wenig, durch heisse Fällung zu viel findet, und dass es unmöglich ist, auf diesem Wege ein richtiges Resultat anders als durch einen günstigen Zufall zu erhalten, von dessen Vorhandensein man keine Kenntniss haben kann.

Ungleich günstiger stellt sich die Operation, wenn man das Jod-

Digitized by Google

kalium nicht zu dem schwefelsauren Salze bringt, sondern das Ende der Fällung durch eine Betupfung von Jodkaliumpapier ermittelt. Dieser Weg ist von Hrn. Dr. Pappenheim mit Erfolg betreten worden. Er hatte diese Methode, ohne von dem Vorgange Levol's Kenntniss zu haben, gefunden, so wie er auch das Vermischen des Jodkaliums mit dem schwefelsauren Salze gar nicht erwähnt. Er bemerkt, dass die Fällung von schwefelsauren Salzen und Bleisalzen sich nur langsam absetzt und sehr an den Wänden haftet, so dass die Vollendung der Fällung aus der Beobachtung des neuentstehenden Niederschlages, wie bei der Silberanalyse, nicht möglich ist. Taucht man ein mit Jodkaliumlösung getränktes und getrocknetes Papier in eine sehr verdünnte Bleilösung, so entsteht auf dem Papier die gelbe Farbe des Jodbleies. Bringt man von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds etwas auf das Jodkaliumpapier, so färbt sich der Niederschlag ebenfalls gelb. Er empfiehlt deshalb die Betupfung mit Filtration vorzunehmen, und bringt das mit Salzsäure extrahirte schwedische Filtrirpapier dazu in Vorschlag, welches vor dem nicht extrahirten den Vorzug haben soll, den gelben Fleck nach der hinteren Seite zu zeigen, während das nicht extrahirte ihn auf der dem Beobachter zugekehrten Seite zeigte, welches desshalb im Ungewissen lässt, ob er nicht von dem schwefelsauren Bleioxyd herrühre. Um den zur Erzeugung des gelben Fleckes nöthigen Ueberschuss der Bleilösung zu ermitteln, wurden Versuche mit reinem Wasser angestellt, und es fand sich, dass für 50 cbcm Flüssigkeit 1·1 cbcm Zehntel-Bleilösung hinreichend ist, den gelben Fleck zu erzeugen. Bei meinen Versuchen habe ich genau dasselbe Zahlenverhältniss gefunden. Nach diesen Vorgängen wird also die Operation in der folgenden Art ausgeführt.

Man stellt sich die Zehntel-Bleilösung aus salpetersaurem Bleioxyd dar, welches man zerreibt, scharf trocknet und dann abwägt. 1 At. salpetersaures Bleioxyd wiegt 165·57; es werden also 16·577 g abgewogen und in destillirtem Wasser zu 1 Liter gelöst. Jeder Cubikcentimeter stellt $^1/_{10000}$ At. Schwefelsäure oder eines schwefelsauren Salzes vor. Die zu messenden Flüssigkeiten dürfen nicht stark sauer sein. Levol empfahl, sie mit kohlensaurer Magnesia abzustumpfen. Alsdann hat man eine Filtration nothwendig. Einfacher ist es, sie mit reinem kohlensauren Natron abzustumpfen, und sich des Betupfens von Lackmuspapier zur Erkennung der Neutralität zu bedienen.

Das Jodkaliumpapier wird aus Schreibpapier dargestellt. Man wird aber nicht leicht eine weisse Sorte desselben finden, die nicht mit Stärke appretirt ist. Solches Papier wird beim Trocknen mit Jodkaliumlösung violett oder blau. Man vermeidet dies, wenn man der Jodkaliumlösung etwas unterschwefligsaures Natron zusetzt, ehe man sie aufstreicht, oder man bringt das violette Papier in einem Glase in eine Atmosphäre von schwefliger Säure und bewahrt es nach dem Ausbleichen in einer Mappe oder weithalsigem Stöpselglas. Man lässt die Jodkaliumlösung vollkommen eintrocknen. Hierdurch wird eine grosse Empfindlichkeit der Reac-

Digitized by Google

tion bewirkt, indem jetzt das Wasser, worin das Jodkalium gelöst war, entfernt ist, und das Jodblei sich eher niederschlagen muss. Schreibpapier ist empfindlicher als Filtrirpapier; bei letzterem entsteht der Jodbleiniederschlag in der Papierfaser und ist zum Theil umhüllt. Das schwefelsaure Bleioyyd setzt sich langsam vollständig ab, aber sehr rasch zum grössten Theil, so dass nur eine dünne Haut auf der Oberfläche schwimmt. Man lasse desshalb nach dem Umschütteln einige Augenblicke stehen und nehme mit einem Glasstabe aus einer Thermometerröhre einen Tropfen von der Oberfläche weg und bringe ihn auf das Jodkaliumpapier. Wenn die Reaction noch nicht eintritt, lasse man die Bleilösung mit halben Cubikcentimetern einfliessen und prüfe jedesmal, bis der gelbe Fleck eintritt. Von der ganzen Menge der Flüssigkeit in dem Milchglase nehme man 2 Procent und ziehe sie von den gebrauchten Cubikcentimetern der Bleilösung ab. Den Rest berechne man auf die schwefelsaure Verbindung.

Als analytische Methode besitzt sie nicht Schärfe genug, und als technische hat sie den Nachtheil, Chlormetalle auszuschliessen, die in solchen Fällen selten fehlen.

b) Mit Barytsalzen.

Eine gute Bestimmung gebundener Schwefelsäure ist von Wildenstein (Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie I, 323) angegeben worden. Sie beruht auf Ausfällung der Schwefelsäure mit einer titrirten Barytsalzlösung und Rückmessung des überschüssig zugesetzten Baryts mit einfach chromsaurem Kali. Das Ende der Erscheinung ist, wenn die durch Erhitzen und Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit einen leichten Stich ins Gelbe zeigt.

Die systematischen Flüssigkeiten sind

1 At. krystallisirtes Chlorbaryum = 122 g und

$^1/_2$ At. doppeltchromsaures Kali = 73·79 g im Liter,

oder wenn man Zehntel-Flüssigkeiten anwenden wollte:

12·2 g Chlorbaryum

und 7·379 g doppelt-chromsaures Kali im Liter,

doch ist die stärkere normale Lösung vorzuziehen.

Zur Probe wurden im Atomverhältniss 0·974 g einfach chromsaures Kali und 1·22 g krystallisirtes Chlorbaryum abgewogen, einzeln gelöst und vermischt. Nach dem Absetzen des Niederschlags war die Flüssigkeit farblos, gab aber mit einigen Tropfen chromsauren Kalis eine schwache Trübung, dann aber sogleich Farbe, ebenso wurden 0·738 g doppeltchromsaures Kali und 1·220 g Chlorbaryum mit Ammoniak versetzt abgekocht; die klare, überstehende Flüssigkeit war farblos und zeigte mit 1 Tropfen chromsaurer Kalilösung sogleich Farbe.

Digitized by Google

Die zu fällende Flüssigkeit darf kein kohlensaures Alkali enthalten und muss mit einem kleinen Ueberschuss kohlensäurefreien Ammoniaks versetzt sein, da wir mit Bichromat fällen. Das einfach chromsaure Kali ist ein basisches Salz und zieht leicht Kohlensäure an. In allen Fällen kann man sich die Flüssigkeit richtig machen, wenn man sie mit einigen Tropfen Salzsäure kocht und dann mit reinem Ammoniak übersättigt. Man bringt sie zum Kochen und lässt Normalchlorbaryumlösung aus einer Quetschhahnbürette zufliessen, bis ein Ueberschuss desselben vorhanden ist. Der schwefelsaure Baryt setzt sich von allen Niederschlägen am langsamsten ab, besonders wenn er in koncentrirten Flüssigkeiten entstanden ist. Das Absetzen wird ungemein beschleunigt, wenn man der Flüssigkeit eine kleine Menge Chloraluminium [1]) oder richtiger salzsaure Thonerde zusetzt und dann erst das Ammoniak. Nach wenigen Augenblicken stezt sich in der erwärmten Flüssigkeit der Niederschlag horizontal ab, so dass man erkennen kann, ob sich in der überstehenden Flüssigkeit durch Barytsalz noch Trübung zeigt. Man lässt, wenn dies nicht mehr stattfindet, aus der daneben stehenden Chrombürette dieses einfliessen, bis nach dem Absetzen, was nun immer rascher geschieht, sich ein lichtgelber Farbenton zeigt. Das Erkennen ist sehr bestimmt, da 1 Tropfen Normallösung des chromsauren Kalis 100 cbcm Wasser bei Gegenwart von Ammoniak deutlich färbt. Aber auch diesen kleinen Ueberschuss kann man durch wenige Tropfen Barytlösung wegnehmen, wodurch die Flüssigkeit wieder farblos ist. Man zieht die Cubikcentimeter der Chromlösung von jenen der Chlorbaryumlösung ab, und berechnet den Rest auf Schwefelsäure mit dem Factor 0·04 bei normalen, und 0·004 bei zehntelnormalen Flüssigkeiten. Arbeitet man mit normalen Flüssigkeiten, so muss man grössere Proben anwenden, um nicht zu kleine Mengen der Messflüssigkeiten zu verbrauchen.

Diese Methode hat den Vortheil, dass sie keine Filtration bedingt und in einem Zuge bis zu Ende geführt werden kann. Sie eignet sich sehr gut zu technischen Zwecken, besonders bei den Stassfurther Kalisalzen, wobei es von Bedeutung ist, ob diese Chlorkalium oder schwefelsaures Kali enthalten, welches letztere als werthvoller gilt. Die Gegenwart von Bittersalz hindert nicht die Anwendung der Methode [2]). Alle übrigen gefärbte schwefelsaure Salze, wie die von Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, bei denen die Farbe das Erkennen der Chromlösung erschweren würde, können durch Kochen mit kohlensaurem Natron ausgefällt und

---

[1]) Man bereitet die salzsaure Thonerde, indem man 10 g Ammoniakalaun löst, und dazu 11·02 g Chlorbaryum setzt, kocht und nachher filtrirt. Ein etwaiger Ueberschuss von Barytsalz wird durch kleine Mengen Alaunlösung ausgefällt.

[2]) 2 g Bittersalz, dazu 20 cbcm N. Chlorbaryum, dagegen 3·8 cbcm Chromlösung also 20 — 3·8 = 16·2 cbcm N. Chlorbaryum; diese × 0·04 geben 0·648 g SO_3 = 32·4 Proc.; Formel 32·52 Proc.; ebenso kann man in Zink- und Kadmiumsalzen die Schwefelsäure bestimmen. Doch hat das keinen Werth, wenn es sich nicht um technische häufig wiederkehrende Analysen handelt.

Digitized by Google

nach dem Filtriren mit Salzsäure und Ammoniak, wie oben beschrieben, behandelt werden; Soda und Pottasche in gleicher Weise. Rein theoretische Analysen, wie bei der Ermittelung der Zusammensetzung der genannten Vitriole, wird man immer noch durch Fällung und Wägung des schwefelsauren Baryts ausführen; die eigentliche Verwendung findet die Methode bei häufig wiederkehrenden Arbeiten. Gyps, schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Strontian, Chromalaun, überhaupt alle durch kohlensaures Natron zersetzbare Sulfate sind nicht ausgeschlossen. Nur solche Verbindungen, worin noch Säuren vorkommen, die in neutraler Lösung von Barytsalzen gefällt werden, wie Phosphorsäure, Weinsäure, Oxalsäure, können nicht nach dieser Methode ohne vorherige Entfernung dieser Säuren geprüft werden.

c) Schwefel in Kiesen, Blenden und Schiesspulver als Schwefelsäure bestimmt.

Wenn man feingeriebene Schwefelkiese mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali, oder mit kohlensaurem Natron und Salpeter innig gemengt zum Glühen erhitzt, so entsteht Schwefelsäure, welche an Natron gebunden wird. Nach dem Auflösen und Filtriren oder Absetzenlassen der ungelösten bestimmt man die Schwefelsäure nach Wildenstein durch Fällen mit einer gemessenen Menge Chlorbaryum und Rückmessen mit der Chromlösung nach der eben beschriebenen Methode. Das Nähere im angewandten Theil.

Baryt.

1 cbcm halb doppeltchromsaures Kali = $^1/_{1000}$ At. Baryt oder Barytsalz.
1 cbcm $^1/_{10}$-neutrales chromsaures Kali = $^1/_{10000}$ At. Baryt oder Barytsalz.

Der Baryt kann ebensowenig mit Schwefelsäure gemessen werden, als die Schwefelsäure mit Baryt, weil sich keine deutliche Erscheinung darbietet. Dagegen kann Baryt aus seinen neutralen und ammoniakalischen Lösungen mit neutralem chromsaurem Kali gefällt werden und das Ende der Erscheinung ist, dass die Flüssigkeit einen leichten Stich ins Gelbe zeigt.

Der neutrale chromsaure Baryt hat bei der Fällung eine schwach gelbliche Farbe und setzt sich in erwärmter Flüssigkeit leicht ab. Er ist in Wasser auch in der Siedhitze vollkommen unlöslich, wie sich aus der Farblosigkeit der überstehenden Flüssigkeit ergibt. Dagegen ist er in Salzsäure mit Salpetersäure löslich und unterscheidet sich dadurch von dem schwefelsauren Baryt. Er kann also nur aus neutralen oder ammoniakalischen Flüssigkeiten gefällt werden, und wenn sie das nicht schon

Digitized by Google

sind, so werden sie mit Ammoniak versetzt, bis sich dies an rothem Lackmuspapier zu erkennen gibt.

Doppeltchromsaures Kali gibt mit Chlorbaryum eine tief gelb gefärbte Flüssigkeit, weil dabei 1 At. Salzsäure in Freiheit tritt. Setzt man Ammoniak zu, so scheidet sich aller Baryt als ein licht gelber Niederschlag aus. Die Fällungsflüssigkeit ist dieselbe, wie im vorigen Paragraphen mit 73·79 g doppeltchromsaurem Kali in halbnormaler Lösung, weil das neutrale Salz leicht Kohlensäure aufnimmt. Sie wird durch Abwägen dieser Menge und Lösen zu einem Liter dargestellt und ist vollkommen haltbar, wenn Verdunstung vermieden ist. Jede einzelne Probe wird bei der Analyse mit Ammoniak versetzt.

Die Barytsalze dürfen keine Bleioxydverbindungen enthalten, so wie auch viele andere Metalloxyde nicht. Strontian wird aus verdünnten Lösungen nicht gefällt, Kalk noch weniger leicht. Man kann das chromsaure Kali benutzen, Baryt von Strontian und Kalk zu trennen, wenn man aus sehr verdünnten Lösungen fällt. Chromsaurer Baryt wird von kohlensaurem Natron wenig zerlegt, dagegen chromsaurer Strontian und Kalk sehr leicht, ähnlich wie die schwefelsauren Verbindungen (vergl. Pogg. 95, 430).

Die Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Man löst das gewogene Barytsalz in Wasser in einem mehr hohen als breiten Becherglase, erwärmt stark und setzt das chromsaure Kali aus einer Blasebürette (Fig. 30, S. 22) hinzu, welche am bequemsten ist, um über die Lampe zu kommen. Es entsteht ein Niederschlag, der anfangs fast weiss aussieht, und erst durch Verdichtung seine hellzitronengelbe Farbe annimmt. So lange man an der Einfallstelle reichlichen Niederschlag entstehen sieht, fährt man mit dem Zusatz fort; wenn dies zweifelhaft wird, schüttelt man um, und lässt etwas absetzen. Man hält nun das Glas etwas schief, dass die obere klare Flüssigkeit frei ohne Niederschlag erscheint, und indem man diese Stelle über schwarzes Papier bringt, kann man beim Eintröpfeln des chromsauren Kalis leicht erkennen, ob sich noch Niederschlag bildet. Wenn der Niederschlag so schwach wird, dass man ihn nicht mehr erkennen kann, so lässt man absetzen und betrachtet die Flüssigkeit im durchfallenden Licht, ob sie einen Stich ins Gelbe zeigt. Wenn das nicht der Fall ist, so tröpfelt man von der Chromlösung hinein, wo man dann die Tropfen sich als gelbe Schlieren bewegen sieht. Werden sie auf diesem Wege noch gefällt, so verschwindet die gelbe Färbung sichtlich, und man fährt mit Zusatz fort, bis nach Umschütteln und Absetzen ein lichtgelber Ton bleibt. Die Menge der überschüssig zugesetzten Chromlösung ist verschwindend klein, wenn man findet, dass ein Tropfen Chromlösung 100 bis 150 cbcm Wasser sichtbar zu färben im Stande ist.

Die Methode hat wenig Aussicht auf Gebrauch, da die Fälle von Barytbestimmung überhaupt selten sind. Bei feinen analytischen Untersuchungen wird man die Fällung durch Schwefelsäure und Wägung vor-

Digitized by Google

ziehen, und in der Technik werden die rohen Barytsalze so wohlfeil angeboten, dass eine sehr genaue Bestimmung über das Ziel trifft. In vorkommenden Fällen leistet die Methode gute Dienste.

Chromsäure.

1 cbcm Normalchlorbaryum = 0·02624 g Chrom (Cr),
" " " = 0·05024 " Chromsäure (CrO_3),
" " " = 0·09735 " einf. chroms. Kali (CrO_3, KO),
" " " = 0·07379 " dopp. chroms. Kali ($2CrO_3, KO$).

Chromsäure lässt sich aus ihren löslichen Verbindungen durch Normalchlorbaryum ausfällen, wenn keine Schwefelsäure oder Kohlensäure vorhanden ist, und das sichtbare Zeichen ist das umgekehrte, wie bei der Fällung des Baryts durch Chromsäure, nämlich, dass die letzte Spur einer gelben Färbung der Flüssigkeit durch den letzten Tropfen Chlorbaryum verschwindet. Um gegen Kohlensäure gesichert zu sein, kocht man die Lösung der gewogenen Substanz mit einigen Tropfen Essigsäure, setzt dann kohlensäurefreies Ammoniak zu, bis zum schwachen Vorwalten desselben, erhitzt stark und fällt aus der Blasebürette mit Normalchlorbaryumlösung von 122 g auf das Liter.

Man erkennt lange auf der Oberfläche, dass an der Einfallsstelle des Chlorbaryums eine hellere Färbung erscheint als rundum. So lange das stattfindet, tröpfelt man unter Umschütteln die Probeflüssigkeit hinzu; sobald dies anfängt undeutlich zu werden, lässt man absetzen, was in der heissen Flüssigkeit sehr leicht geschieht. Das Erkennen der gelben Färbung der Flüssigkeit ist viel empfindlicher und schärfer als jede Prüfung auf Chromsäure durch Betupfung mit Silber- oder Bleilösung. 25 cbcm $^1/_2$-normal-doppelt-chromsaures Kali (mit 73·79 g im Liter) erforderten genau 25 cbcm Normalchlorbaryum zum Verschwinden der gelben Färbung, während umgekehrt 25·1 cbcm Chromlösung verbraucht wurden, um in 25 cbcm Normalchlorbaryum die gelbe Färbung hervorzubringen. Im letzten Falle war der färbende Antheil im Ueberschuss.

Wenn zugleich Schwefelsäure vorhanden ist, so lässt sich die Fällungsmethode mit Baryt nicht anwenden und dies ist der Grund, warum die obige Methode überhaupt keine Anwendung finden wird. Es ist dann immer Eisendoppelsalz und Chamäleon bei weitem mehr angezeigt.

Digitized by Google

Bleioxyd.

a) Mit schwefelsaurem Kali.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm zehntelschwefels. Kalilösung = 1 Prc. Substanz.	1 cbcm zehntelschwefelsaure Kalilösung ist gleich
122. Blei	Pb	103·57	1·036 g	0·010357 g
123. Bleioxyd . .	Pb O	111·57	1·116 „	0·011157 „

Das Bleioxyd kann aus seinen Lösungen durch eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Kali gefällt werden und das Ende der Operation durch Betupfen von Jodkaliumpapier gefunden werden. Es ist die umgekehrte Operation von der oben (S. 417) beschriebenen Schwefelsäurebestimmung.

Am besten eignet sich zur Fällung eine Zehntellösung von schwefelsaurem Kali, also 8·711 g Salz zum Liter gelöst. Das schwefelsaure Kali ist sehr leicht in vollkommener Reinheit zu haben; es hat ein grösseres Atomgewicht als das schwefelsaure Natron, und enthält im krystallisirten Zustande kein Krystallwasser. Man zerreibt es in einem Porzellanmörser zu einem ziemlich feinen Pulver, erhitzt dieses in einer Porzellanschale, bis es nicht mehr knistert, wägt die richtige Menge ab und löst sie in destillirtem Wasser. Zur Betupfung dient ein mit Jodkalium und etwas unterschwefligsaurem Natron bestrichenes und getrocknetes weisses Schreibpapier. Die schwefelsaure Kalilösung wird so lange zugesetzt, bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener kleiner Tropfen auf dem Jodkaliumpapier keinen gelben Flecken mehr erzeugt. Man lasse jedesmal etwas absetzen, damit man nichts von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds auf das Jodkaliumpapier bringe, weil sich dies ebenfalls in Jodblei umsetzt.

Wenn sich Zehntel-Bleilösung und zehntelschwefelsaure Kalilösung zu gleichen Volumen zersetzen, so gäbe die Methode richtige Resultate. Bei einer Prüfung dieses Verhaltens erforderten:

Zehntel-Bleilösung.	Zehntelschwefelsaure Kalilösung.
1) 25 cbcm	24·6 cbcm
2) 25 „	24·6 „
3) 50 „	49·4 „

Digitized by Google

Es kommen also die Resultate den Voraussetzungen einer aufgehenden Zersetzung sehr nahe. Dass man weniger von dem schwefelsauren Kali gebraucht, scheint anzudeuten, dass sich etwas salpetersaures Bleioxyd mit dem Niederschlage zu Boden senke. Die Methode hat für hüttenmännische Zwecke den Vortheil, das Blei aus allen Lösungen heraus allein bestimmen zu können, da keines der anderen mit ihm vorkommenden Metalle durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Es wird meistens von selbst in saurer salpetersaurer Lösung erhalten. Es ist wesentlich, die freie Säure möglichst abzustumpfen, da das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure etwas löslich ist. Dies ist auch die schwache Stelle der Methode. Eine saure Bleilösung kann man gar nicht ausfällen.

b) Mit Schwefelnatrium.

Flores Domonte hat die Fällung des Bleies durch Schwefelnatrium empfohlen, aber keine Belege über die Richtigkeit der Methode gegeben. Bei Prüfung der Methode zeigte sich, dass bei vollständigem Ausfällen des Bleies noch ein Theil Schwefelnatrium mit dem Blei niedergerissen wird. Wenn die Flüssigkeit bereits mit Nitroprussidnatrium die bekannte Reaction gegeben hat, so verschwindet sie nach einiger Zeit wieder und man kann neue Fällungen mit Schwefelnatrium hervorbringen, wodurch Zahlen ohne alle Uebereinstimmung erhalten werden. Die Methode führt durchaus zu keinem brauchbaren Resultat.

c) Mit neutralem chromsauren Kali.

Das chromsaure Bleioxyd ist ein sehr schwer löslicher Körper und der neu gebildete Niederschlag in einer klaren Flüssigkeit sehr sichtbar. Löst man $^1/_{10}$ At. neutrales chromsaures Kali oder 9·735 g zu einem Liter, so sollte jeder Cubikcentimeter $= {}^1/_{10000}$ At. Blei sein. Man erhitzt die Bleilösung, welche keine freie Salpetersäure enthalten darf, die man durch essigsaures Natron in Essigsäure umsetzt, bis zum Kochen, setzt die Chromlösung zu, bis man keine Fällung mehr erkennen kann. Man muss jetzt abklären lassen durch Warmstellen, was allerdings nicht sehr rasch geschieht. Der anfangs hellgelbe Niederschlag ballt sich grösstentheils zu festen orangegelben Flocken zusammen, aber immer ist ein Theil aufgeschlemmt, der sich langsamer absetzt. Man kann sich auch eines kleinen Filtrums aus gut durchlassendem Papiere bedienen, und den Punkt zu erfassen suchen, wo keine Fällung mehr stattfindet. Die Zahlen sind nur annähernd übereinstimmend.

Man könnte sich wohl auch des phosphorsauren Natrons zur Fällung des Bleioxyds aus einer essigsauren Lösung bedienen. Alle diese Fällungen haben das Unangenehme, dass die Enderscheinung gerade dann am schwächsten ist, wenn es sich um die Entscheidung handelt, und nur durch Uebung und Ausdauer kann man zu erträglichen Resultaten gelangen.

Digitized by Google

Schwarz[1]) hat auch auf diese Bestimmung das neutrale salpetersaure Silberoxyd als Indicator angewendet. Zu der essigsauren Bleilösung, die durch Zusatz von essigsaurem Natron zu der salpetersauren entstanden ist, fügt man die $^1/_{10}$ Lösung von neutralem (Schwarz hat doppeltchromsaures) chromsaurem Kali, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd eine rothe Färbung hervorbringt. Das hierbei entstehende chromsaure Silberoxyd ist in freier Essigsäure nicht ganz unlöslich, und man hat desshalb die Flüssigkeit vorher mit kohlensaurem Natron so weit abzustumpfen, dass noch kein Niederschlag (von phosphorsaurem Kalk etc.) entsteht, aber die Grenze eben erreicht ist.

Die Methode hat nur eine beschränkte Anwendung, weil das Blei in essigsaurer Lösung sein muss, während die meisten Bleierze schon beim Aufschliessen schwefelsaures Bleioxyd erzeugen, und auch die oxydischen sich nicht in Essigsäure aufschliessen lassen.

Jodkalium.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 cbcm $^1/_{10}$-Sublimatlösung = 1 Prc. Subst.	1 cbcm $^1/_{10}$-Sublimatlösung ist gleich
124. 2 At. Jod . .	2 J	254	2·54 g	0·0254 g
125. 2 At. Jodkalium	2 KJ	332·22	3·322 „	0·033222 „

1 At. Jodkalium (166·11) und 1 At. Quecksilberchlorid (135·46) setzen sich, wenn die Lösungen zusammenkommen, in Chlorkalium und rothes Quecksilberjodid um. So lange noch freies Jodkalium vorhanden ist, löst dieses das gefällte Quecksilberjodid zu einer farblosen, leicht löslichen Verbindung, Kalium-Quecksilberjodid (KaJ + HgJ), auf. Jeder Ueberschuss von Quecksilberchlorid erzeugt einen anfänglich röthlichen, nachher lebhaft rothen, krystallinischen Niederschlag von Quecksilberjodid. Ist das Jodkalium nicht völlig rein, so tritt diese Fällung früher ein, als bei einem reinen Salze, und es ist die zugesetzte Menge Quecksilberchlorid, welche nothwendig war, die erste Spur von bleibender Fällung zu erzeugen, das Maass des vorhandenen Jodkaliums.

Die Maassflüssigkeit ist zehntelnormal und enthält $^1/_{10}$ At. Quecksilberchlorid oder Sublimat. Man hat demnach 13·546 g Quecksilber-

[1]) Dingl. polyt. Journ. 169, 284; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 378.

Digitized by Google

chlorid, welcher Körper sehr leicht in der grössten Reinheit zu haben ist, zu 1 Liter zu lösen. Man wägt das Quecksilberchlorid im gepulvertem Zustande ab, löst es durch Kochen in einer kleineren Kochflasche auf und bringt die klare Lösung jedesmal in die Literflasche, bis alles Salz vollkommen klar gelöst ist. Bei dieser Analyse wird, genau wie bei der Liebig'schen Cyanbestimmung, nur die Hälfte des Jodkaliums zersetzt, man hat also die doppelte Menge in Anrechnung zu bringen. 1 At. Quecksilberchlorid bis zur bleibenden Fällung durch Jodkalium zersetzt, zeigt 2 At. Jodkalium an, und da unsere Lösung zehntelnormal ist, so entspricht jeder Cubikcentimeter $^2/_{10000}$ At. Jod oder Jodkalium, wie dies in der Rubrik dieses Kapitels angenommen ist. Wägt man die in der vierten Kolumne angegebene Menge Substanz ab, so geben die Cubikcentimeter der Sublimatlösung ohne Weiteres den Procentgehalt der in der ersten Kolumne genannten Körper an. Man löst die Substanz in nicht zu vielem Wasser, bringt die Sublimatlösung in die Quetschhahnbürette und lässt unter beständigem Umschütteln die Sublimatlösung einfliessen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Man stellt das Glas auf Porzellan oder weisses Papier, um den Farbenwechsel deutlicher zu sehen. Diese Methode hat den Vorzug vor der Silbermethode, dass nur die Jodmetalle von derselben angezeigt werden, welche meistens den werthvolleren Bestandtheil technischer und pharmaceutischer Präparate ausmachen. Von Silberlösung wird auch Chlor gefällt. Ein reines Jodkalium zeigte reichlich 99 Proc. Die Methode steht der Liebig'schen Bestimmung des Cyans dadurch etwas nach, dass das Cyansilber als ein amorpher feinpulveriger Körper weit löslicher im Cyankalium ist, als das krystallinische Quecksilberjodid im Jodkalium. Die anfänglich gebliebene Trübung klärt sich häufig nach längerem Stehen wieder auf.

Erwärmt darf die Lösung nicht werden, da das Jodquecksilber in der Wärme in Chlorkalium und den meisten Ammoniaksalzen, selbst in reinem Wasser etwas löslich ist. Der sich anfangs bildende Niederschlag ist weiss, wahrscheinlich Quecksilberjodid mit Sublimat umhüllt, er wird dann röthlich und verschwindet beim Umrütteln sehr rasch. Die Flüssigkeit erhält aber zu früh einen rothen Schimmer, welcher gegen einen weissen Hintergrund, aber nicht im durchscheinenden Tageslicht zu sehen ist.

Bei Anwendung von 0·5 g Jodkalium wurde die erste bleibende rothe Fällung bei 14·3 cbcm Zehntelsublimatlösung bemerkt. Dies gibt 0·47451 g Jodkalium statt 0·500 g, also 95 Proc. des angewendeten Jodkaliums. Da man beim Eintröpfeln der Sublimatlösung immer eine lichte Färbung des Niederschlages bemerkt, so lange noch neues Quecksilberjodid gebildet wird, so versuchte ich, ob man nicht die vollständige Fällung statt der halben ausführen könnte. Bei zwei Versuchen mit 0·5 g Jodkalium wurde bei 28 cbcm Zehntelsublimatlösung keine weitere Trübung mehr wahrgenommen. Es hätte dies aber eigentlich erst bei 30·2 cbcm stattfinden dürfen. Es ist demnach das Resultat nicht genauer, als jenes mit der halben Fällung.

Digitized by Google

Phosphorsäure.

a. Mit Uranoxydsalzen, nach Pincus.

Diese Methode ist von Dr. Pincus[1]) ermittelt worden. Zur Gewichtsanalyse ist die Fällung der Phosphorsäure durch Uransalze bereits von W. Knop angewandt worden.

Wenn essigsaure Uranoxydlösung mit einer dreibasische Phosphorsäure enthaltenden Lösung in Berührung kommt, die keine freie Säure als Essigsäure enthält, so entsteht eine konstante, in Essigsäure unlösliche Verbindung, die nach der Formel $2\,(Ur_2O_3) + PO_3$ zusammengesetzt ist, und ganz in Uebereinstimmung mit dem angenommenen Atomgewicht des Urans = 59·4, nach dem Glühen in 100 Thln. nahezu 20 Thle. Phosphorsäure und 80 Thle. Uranoxyd enthält, und es wird dabei die letzte Spur Phosphorsäure als diese Verbindung ausgefällt. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen geht noch Ammon in den Niederschlag über, die der phosphorsauren Ammoniak-Bittererde entsprechende Verbindung bildend, ohne jedoch im Resultate etwas zu ändern. Man setzt zweckgemäss immer etwas Ammoniak oder Salmiaklösung hinzu. Es kommt nun darauf an, durch ein sichtbares Zeichen das Ende der Fällung erkennbar zu machen. Ein solches ist in der Reaction mit Blutlaugensalzlösung von Pincus gefunden worden. Durch eine selbst sehr verdünnte Lösung von Blutlaugensalz entsteht ein brauner Niederschlag, der bei beiderseitiger Verdünnung noch rothbraun erscheint. Setzt man zu der Lösung von phosphorsaurem Natron Essigsäure und essigsaure Uranoxydlösung, so entsteht der oben erwähnte Niederschlag, welcher eine licht eigelbe Farbe hat. Sobald ein kleiner Ueberschuss von Uranoxydsalz in Lösung ist, gibt die Flüssigkeit mit Blutlaugensalz die erwähnte rothbraune Färbung.

Hierbei zeigt sich nun der wesentliche Vorzug, dass man keine Filtration nothwendig hat, denn der ausgewaschene Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd wird von Blutlaugensalz nicht verändert, wie dies beim phosphorsauren Eisenoxyd allerdings der Fall ist. Man hat also nur die zwei Tropfen auf einem Porzellanteller in einander zu reiben, wo dann der bräunliche Niederschlag entsteht.

Das Entstehen einer Färbung in der Reaction ist immer misslich zu beobachten, weil man einen Augenblick vorher noch nichts wahrnimmt, also kein Zeichen der Annäherung hat. Entweder wird die Arbeit sehr langweilig bei kleinen Zusätzen und vielen Prüfungen, oder man überstürzt sie. Es ist deshalb sicherer und auch theoretisch richtiger, sogleich bis zu einer kräftigen Reaction mit der Uranlösung vorzugehen, und dann aus einer zweiten fein getheilten Bürette mit einer titrirten

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 76, S. 2.

Digitized by Google

Lösung eines phosphorsauren Salzes rückwärts zu gehen, bis die braune Färbung eben wieder verschwindet. Das hat man ganz in seiner Gewalt, weil man die neben einander stehenden und abnehmenden Reactionen vor Augen hat. Man setzt mit einer spitz ausgezogenen Glasröhre eine Reihe von Tropfen der Blutlaugensalzlösung neben einander auf eine Porzellanplatte und betupft sie der Reihe nach aus der Probe. Die Methode gewinnt dadurch ungemein an Schärfe und theoretisch richtiger ist sie, weil nun kein Ueberschuss der Uranlösung (von 0·010 g PO_5 = 1 cbcm) vorhanden ist, der bei ungleichen Mengen an Flüssigkeit auch sehr ungleich sein wird.

Zur Titerstellung bedient man sich am besten der titrirten Lösung von phosphorsaurem Natron-Ammoniak, welche im Cubikcentimeter 0·010 g Phosphorsäure enthält. Dieses Salz, auch kürzer Sal microcosmicum genannt, hat die Zusammensetzung $NaO, NH_4O, PO_5, 9HO$ = 209·36, und diejenige Menge, welche 10 g Phosphorsäure enthält, ist $\frac{10 \times 209{\cdot}36}{71{\cdot}36}$ = 29·339 g. Man löse diese Menge zu einem Liter auf und benutze sie sowohl zur Stellung des Titers der Uranlösung, als zur Beendigung jeder einzelnen Analyse. Vor dem phosphorsauren Natron hat es den grossen Vorzug, keine Kohlensäure anzuziehen und nicht zu verwittern, was letzteres Salz selbst in geschlossenen Gefässen thut. Da Phosphorsäurebestimmungen fast nur bei agriculturchemischen Arbeiten vorkommen, so hat es zweckmässig geschienen, die empirische Stärke der Flüssigkeiten anzuwenden, wo man den Gehalt sogleich an der Bürette ablesen kann. Im System würde eine $^1/_{10}$ normale Lösung 20·936 g Sal microcosmicum im Liter enthalten und jeder Cubikcentimeter = 0·007136 g PO_5 sein.

Die Uranlösung lässt sich nicht durch Wägung darstellen, sondern muss auf die Phosphorsäurelösung gestellt werden, was um so richtiger ist, als es sich um deren Bestimmung handelt und man vom Atomgewicht des Urans ganz unabhängig bleibt. Man löse käufliches essigsaures Uranoxyd in Wasser, oder gelbes Uranoxyd in Essigsäure, welche von brenzlichen Stoffen frei sein muss, weil sie reducirend wirken, und bestimme dessen Werth gegen die empirische Phosphorsäurelösung. Man füllt zwei neben einander stehende Büretten, die eine mit der empirischen Phosphorsäurelösung, die andere mit der Uranlösung, lässt aus der ersten eine beliebige Menge in ein Glas fliessen, ohne die Menge zu notiren, lässt dann Uranlösung zufliessen, bis eine starke Reaction mit Blutlaugensalz entsteht, und nun wieder Phosphorsalzlösung, bis diese Reaction eben aufhört. Beide Büretten werden jetzt abgelesen, und die Uranlösung auf die doppelte Zahl der Cubikcentimeter der Phosphorsäurelösung verdünnt, was im Mischcylinder nach Berechnung geschieht. Die Uranlösung muss stärker als auf die empirische verdünnt werden, weil sich sonst Krystalle von essigsaurem Uranoxyd absetzen. Um ein einfaches Verhältniss zu haben, eignet sich am besten die Verdünnung auf das doppelte Volum. Jeder Cubikcentimeter ist dann = 0·005 g PO_5.

Digitized by Google

Es wird dann mit der gestellten Uranlösung eine Versuchsprobe gemacht, ob die entsprechenden Mengen beider sich eben zersetzen. Da beide Flüssigkeiten sehr haltbar sind, so kann man grössere Mengen der Uranlösung für viele Versuche anfertigen. Es ist zweckmässig, die Uranlösung in grünen Mineralwasserflaschen (S. 36) aufzubewahren, oder sonst wie gegen Licht zu schützen.

Zur Wiedergewinnung des Urans aus dem gelben Niederschlag sind mehrere Wege angegeben worden. Aetzkali nimmt nur einen kleinen Theil der Phosphorsäure auf und der Rest ist nicht ganz auflöslich in Essigsäure.

Heinrich Rose hatte Schmelzen mit Soda und Cyankalium empfohlen, was wenigstens sehr umständlich ist. Heintz[1]) hat folgendes Verfahren angegeben. Die Niederschläge werden gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Man löst sie in überschüssiger Salpetersäure auf, wiegt halb so viel reines Bancazinn ab und fügt etwa $^9/_{10}$ dieser Zinnmenge zu der salpetersauren Lösung. Man erhitzt, bis das Zinn verschwunden und in Zinnoxyd verwandelt ist. Gibt eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak einen in Essigsäure nicht ganz löslichen Niederschlag, so fügt man noch etwas Zinn hinzu und erhitzt von Neuem, bis jener Anforderung genügt ist, oder bis alles Zinn verbraucht ist. Der erhaltene Niederschlag enthält alle Phosphorsäure und kein Uranoxyd. Man filtrirt, wäscht aus, fällt kleine Mengen gelösten Zinnes mit wenig Schwefelwasserstoff, filtrirt nochmals und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Man soll nur reines salpetersaures Uranoxyd erhalten. Aber auch ohne diese Darstellung soll man die Flüssigkeit durch Zusatz von essigsaurem Natron und Essigsäure unmittelbar wieder gewinnen. Gawalowsky[2]) benutzte die zuerst von Laugier[3]) beobachtete Löslichkeit des phosphorsauren Uranoxydes in kohlensaurem Ammoniak zur Wiederherstellung einer phosphorsäurefreien Lösung in gleicher Art, wie Muck die Phosphorsäure aus dem Molybdänniederschlag ausscheidet. Die gelben Niederschläge werden durch Abgiessen ausgewaschen, dann in kohlensaure Ammoniaklösung eingetragen, so lange sie sich lösen, und filtrirt. Durch Magnesiamixtur wird vorsichtig alle Phosphorsäure gefällt. Die abfiltrirte sattgelbe Flüssigkeit enthält das Uranoxyd in kohlensaurem Ammoniak gelöst. Man dampft aufs halbe Volum ein, zersetzt durch Salzsäure, indem man die Kohlensäure wegkocht, fällt dann mit reinem Ammoniak das Uranoxyd, welches ausgewaschen in Essigsäure oder Salpetersäure wieder gelöst wird. Uebrigens ist das phosphorsaure Uranoxyd nur zum Theil in kohlensaurem Ammoniak löslich, und man gewinnt nur einen Theil des Stoffes wieder. Die Methode von Heintz ist bei weitem vorzuziehen.

---

[1]) Liebig's Annal. 151, 216.
[2]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 292.
[3]) Gmelin, Ausgabe von 1844, II, S. 604.

Digitized by Google

c. Mit Bleisalzen.

1 cbcm $^3/_{10}$ Bleilösung = 0·007136 g PO_5
1 „ „ „ = 0·015536 „ $PO_5 + 3\,CaO$.

Das dreibasisch phosphorsaure Bleioxyd wurde in der ersten Auflage (II, S. 116) zur Bestimmung der Phosphorsäure mit halber Empfehlung vorgeschlagen. Bei dem wirklich vorhandenen Bedürfniss, eine wohlfeile und sichere Bestimmung der Phosphorsäure zu besitzen, wurden die Bleisalze noch einmal mit grosser Sorgfalt auf ihre Brauchbarkeit zu diesem Zwecke untersucht. Demnach wurden zunächst die Eigenschaften des dreibasisch phosphorsauren Bleioxyds genauer geprüft.

Es wurde dieses Salz, wie bei der Bestimmung, aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron mit salpetersaurem Bleioxyd niedergeschlagen, ausgewaschen und dann geprüft.

Phosphorsaures Bleioxyd mit destillirtem Wasser kalt behandelt und filtrirt, gab eine Flüssigkeit, welche weder von Schwefelwasserstoffwasser, noch Schwefelnatrium, noch neutralem chromsaurem Kali im geringsten afficirt wurde. Es ist also in Wasser so gut wie unlöslich; ebenso in kochendem Wasser, wenn die ersten Portionen abfiltrirt waren.

Phosphorsaures Bleioxyd mit essigsaurem Natron gekocht, und ebenso mit salpetersaurem Natron gekocht, gab Filtrate, in denen durch Schwefelnatrium und durch chromsaures Kali nur kleine Spuren von Blei angezeigt wurden. Es bildet also mit diesen Salzen keine Doppelsalze, in denen es eine grössere Löslichkeit hatte.

In kochender Essigsäure ist es dagegen etwas löslich. In den Filtraten bringen Schwefelnatrium einen schwarzen, chromsaures Kali einen gelben Niederschlag hervor, und gleichzeitig geben phosphorsaures Natron und salpetersaures Bleioxyd Niederschläge. Durch Abstumpfung der Essigsäure fällt phosphorsaures Bleioxyd nieder.

In sehr verdünnter Salpetersäure ist das phosphorsaure Bleioxyd bekanntlich merkbar löslich, und die Filtrate geben ebenfalls Reactionen auf Blei und Phosphorsäure. Demnach wäre die hier unvermeidliche Essigsäure der einzige Körper, der eine Störung in die Anwendung der Methode bringen könnte.

Um über die Zusammensetzung des Niederschlages Gewissheit zu erhalten, wurden analytische Versuche gemacht.

3·3425 g krystallisirtes phosphorsaures Natron gaben geglühtes phosphorsaures Bleioxyd 3·788 g. Nach den Atomgewichten ist

$$358{\cdot}36 : 406{\cdot}07 = 3{\cdot}3425 : 3{\cdot}788.$$

Ebenso gaben 1·075 g krystallisirtes phosphorsaures Natron 1·2202 g geglühtes phosphorsaures Bleioxyd. Die Rechnung verlangt 1·218 g. Es ist demnach der Niederschlag dreibasisch phosphorsaures Bleioxyd.

Digitized by Google

Von Flüssigkeiten können wir uns der systematischen (mit $^1/_{10}$ At. im Liter), oder der empirischen (mit 10 g Substanz im Liter) bedienen.

Die systematischen Zehntel-Flüssigkeiten sind:

$^1/_{10}$ At. phosphorsaures Natron-Ammoniok (NH_3, NaO, PO_5, 10 HO = 209·36) mit 20·936 g dieses Salzes im Liter;

$^3/_{10}$ Bleilösung mit $^3/_{10}$ At. Bleizucker ($C_4H_3O_3$, PbO, 3 HO = 189·57) oder 56·871 g Bleizucker im Liter; oder mit salpetersaurem Bleioxyd (NO_5, PbO = 165·57) zu 49·671 g Bleisalpeter im Liter, 1 cbcm = 0·007136 g PO_5.

Die empirische Phosphorsäurelösung, welche 10 g Phosphorsäure im Liter enthalten soll, entsteht, wenn man $\frac{10 \times 209{\cdot}36}{71{\cdot}36}$ = 29·339 g Sal microcosmicum im Liter löst.

Dieser gleichwerthig ist eine Bleilösung, welche $\frac{29{\cdot}339 \,.\, 568{\cdot}71}{10 \,.\, 209{\cdot}36}$ = 79·694 g Bleizucker im Liter enthält. 1 cbcm = 0·010 g PO_5.

Um keine Verwechselungen zu veranlassen, entschliesse man sich vorab, welche man anwenden wolle. Ohne Frage sind bei Phosphorsäure die empirischen Lösungen vorzuziehen, weil sie keine Berechnungen nothwendig machen und das Resultat gleich an der Bürette abgelesen werden kann, wenn man den zu untersuchenden Körper in der Einheit des Gewichtes abgewogen hat.

Man bringt die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit in eine Stöpselflasche von ungefähr 300 cbcm Inhalt, verdünnt bis etwa 200 cbcm mit etwas warmem (35 bis 40° C.) Wasser, setzt essigsaures Natron zu und lässt die $^3/_{10}$ Bleilösung einfliessen. So lange man noch deutliche Fällung bemerkt, fährt man mit Zugiessen fort, und sobald es zweifelhaft wird, schüttelt man um, und stellt die Flasche warm zum Absetzen hin. Wenn sich eine Schicht klarer Flüssigkeit gesondert hat, giesst man eine kleine Menge in ein Uhrglas oder eine Probirröhre ab, und setzt einige Tropfen Bleilösung zu, und wenn noch ein Niederschlag entsteht, giesst man die Probe in die Flasche zurück und fährt mit Zusetzen fort, bis kein Niederschlag mehr sichtbar wird. Es ist nun noch die Probe zu machen, ob ein Zusatz von essigsaurem Natron in der klaren Flüssigkeit einen Niederschlag erzeugt. Sobald dies stattfindet, war Salpetersäure in Freiheit geblieben, die von dem Niederschlag etwas gelöst hielt. Durch essigsaures Natron wird die Salpetersäure gebunden und der Versuch kann beendigt werden.

Es ist aber auch möglich, dass die Fällung schon ganz geschehen war. Wenn nach Zusatz von essigsaurem Natron und Abklärung durch Bleilösung kein Niederschlag mehr entsteht, so ist der letzte Fall zu befürchten. Man lässt abklären und versucht, ob mit zehntel-phosphorsaurem Natron-Ammoniak ein Niederschlag entsteht, und wenn dies der Fall ist, setzt man aus einer Pipette 1 cbcm davon hinzu, schüttelt um und geht

Digitized by Google

nun mit Vorsicht bis zu Ende der Fällung. Den 1 cbcm phosphorsaures Natron-Ammoniak zieht man mit 0·010 g PO_5 vom Resultate ab. Die Methode hat Aehnlichkeit mit der Silberfällung durch Kochsalz und hat auch einen ähnlichen neutralen Punkt in Bezug auf die Essigsäure, dagegen nicht in Bezug auf das essigsaure oder salpetersaure Natron. Die vollständige Fällung durch Bleilösung und rückwärts durch phosphorsaures Natron liegen um so weiter auseinander, je mehr freie Essigsäure vorhanden und je wärmer die Flüssigkeit ist. Es würde jedoch zu zeitraubend sein, diesen neutralen Punkt durch Versuche zu ermitteln, da sich die trübe Flüssigkeit nicht so vollständig klärt, wie die Chlorsilberflüssigkeit. Meistens schwimmen einige Flocken des phosphorsauren Bleioxyds an der Oberfläche, die durch leichtes Bewegen sich etwas senken, und dadurch den Anschein geben, als wäre eine neue Fällung geschehen. Es ist darum zweckmässig, die jedesmalige Zusatzprobe, wenn die Flüssigkeit nicht ganz klar ist, in einem Uhrglase zu machen, welches man auf schwarzes Papier stellt. Man kann darin sehr leicht erkennen, ob ein neuer Niederschlag entsteht. Die Operation lässt sich wegen des Abklärens nicht in einem Zuge beendigen, und man muss ab und zu die Fällung vollenden.

50 cbcm zehntel-phosphorsaures Natron erforderten zur vollständigen Fällung 50·1 cbcm $^3/_{10}$ Bleilösung, 25 cbcm empirische Phosphorsäurelösung (= 0·250 g PO_5) erforderten 35 cbcm $^3/_{10}$ Bleilösung;

$$35 \times 0{\cdot}007136 = 0{\cdot}24976 \text{ g } PO_5.$$

1 g trockner dreibasisch phosphorsaurer Kalk wurde in wenig Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt, und dann essigsaures Natron zugesetzt und mit $^3/_{10}$ Bleilösung ausgefällt. Es wurden 64·3 cbcm verbraucht. Diese mit 0·015536 multiplicirt geben 0·998 g phosphorsauren Kalk.

Zu einer gleichen Menge phosphorsauren Kalkes wurden 64·4 cbcm Bleilösung verbraucht. Dies gibt 0·99942 g phosphorsauren Kalk.

Bei dieser Bestimmungsmethode der Phosphorsäure ist es nothwendig, dass die Lösung wegen des Bleisalzes frei von Salzsäure und Schwefelsäure sei. Dies muss durch die vorbereitenden Arbeiten erreicht werden. In sehr vielen Fällen wird die Phosphorsäure als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak ausgeschieden. Statt dieses Salz zu trocknen und nach dem Glühen zu wägen, löst man es mit wenig Essigsäure vom Filtrum, setzt noch etwas essigsaures Natron zu und misst nun aus der Bürette mit $^3/_{10}$ Bleilösung die Phosphorsäure nach dem beschriebenen Verfahren aus, wobei einige Uebung sehr rasch zum Ziele gelangen lässt. Die Titrirung der Phosphorsäure mit Bleilösung aus dem Magnesia-Doppelsalz ist mindestens ebenso genau und ebenso rasch auszuführen, als jene mit Uranlösung und der Tüpfeloperation, und gegen die Gewichtsbestimmung ist die Kürze der Zeit in Anschlag zu bringen. So wird aus Harn, aus Knochen, Phosphoriten, Superphosphaten, Guano, Ackererde u. a. immer die Phosphorsäure nach Abscheidung des Kalkes und Eisens in diesem

Digitized by Google

Zustande gefällt, wo die Bedingung von selbst gegeben ist, dass keine schwefelsaure Salze und keine Chlorüre vorhanden sind. Die Bleilösung bringt man am bequemsten in die Blasebürette.

d. Dieselbe Methode, modificirt von Schwarz [1]).

Er verzichtet darauf, die Phosphorsäure mit einer eben genügenden Menge der Bleilösung zu fällen, sondern gibt einen kleinen angemessenen Ueberschuss hinzu und misst diesen zurück mit doppelt chromsaurem Kali, und das Ende der Fällung des Bleisalzes erkennt er dadurch, dass ein kleiner Ueberschuss des einfach chromsauren Kalis mit neutraler Silberlösung eine rothe Färbung von chromsaurem Silberoxyd hervorbringt.

Es ist am besten, die Bleilösung zu $^3/_{10}$ normal anzunehmen mit 49·671 g salpetersaurem Bleioxyd und der entsprechenden Menge essigsauren Natrons im Liter, und statt des doppelt chromsauren Kalis einfach chromsaures Kali zu nehmen. Da sich nämlich Bleioxyd mit Chromsäure zu gleichen Atomen verbindet, so wird durch die Anwendung von doppelt chromsaurem Kali die Flüssigkeit gegen Ende immer saurer, wenn auch nur von freier Essigsäure, allein in dieser ist das chromsaure Silberoxyd etwas löslich. Man hat deshalb bei Anwendung des doppelt chromsauren Kalis gegen Ende immer die freie Säure abzustumpfen, um die Empfindlichkeit der Reaction wieder herzustellen. Bei einfach chromsaurem Kali bleibt die Neutralität ungeändert. Letzteres Salz (CrO_3, KO = 97·35) würde als $^3/_{10}$ normal mit $3 \times 9{\cdot}735 = 29{\cdot}205$ g abzuwägen und zu 1 Liter zu lösen sein. Es ist dann gleichwerthig mit der $^3/_{10}$ normalen Bleilösung. Die Operation wird nun in folgender Weise ausgeführt. Das phosphorsaure Salz wird in Lösung gebracht, und wenn es nicht in Wasser löslich ist, in Salpetersäure gelöst und mit essigsaurem Natron versetzt. Fallen hierbei phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde heraus, so müssen diese besonders untersucht werden. Man fällt nun das phosphorsaure Salz mit der $^3/_{10}$ Bleilösung in einem kleinen Ueberschuss, erhitzt zum Absetzen und filtrirt, oder wenn man das Volum des sehr dichten Niederschlags nicht beachtet, so verdünnt man zu 300 cbcm, lässt absetzen, und nimmt 100 cbcm zur Rückmessung heraus. Hierin stumpft man nun die Säure soweit ab, dass noch kein Niederschlag entsteht, und lässt nun die $^3/_{10}$ einfach-chromsaure Kalilösung aus der Bürette hinzufliessen. Die Probe wird auf einem Porzellanteller gemacht. Man setzt mit einer ausgezogenen Röhre kleine Tropfen einer neutralen salpetersauren Silberlösung auf, und betupft diese mit der Flüssigkeit, welche geprüft werden soll. Ist alles Blei gefällt,

[1]) Dingl. polyt. Journ. 169, 294; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 253.

Digitized by Google

und ein kleiner Ueberschuss Chromsäure vorhanden, so entsteht die lebhaft rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds, welche in dem gelben Niederschlag sehr deutlich erkannt werden kann.

Uranoxyd.

Die Bestimmung des Uranoxyds kann durch die umgekehrte Operation der Phosphorsäurebestimmung (S. 427) geschehen. Die freie Säure des Uranoxydsalzes wird durch Zusatz von essigsaurem Natron in Essigsäure umgesetzt. In die Bürette nimmt man die empirische Phosphorsäurelösung von 29·339 g krystallinischem phosphorsauren Natron-Ammoniak im Liter. Da das Uranoxyd in der phosphorsauren Verbindung 80 Procent, die Phosphorsäure 20 Procent ausmacht, so ist 1 cbcm der empirischen Phosphorsäurelösung = 0·040 g Uranoxyd, nach dem Ansatz $20 : 80 = 0{\cdot}010 : x$, woraus $x = \frac{0{\cdot}80}{20} = 0{\cdot}040$. Man lässt die Phosphorsäurelösung zulaufen, bis zwei ineinander laufende Tropfen von der zu untersuchenden Lösung und von Blutlaugensalzlösung keine braune Färbung mehr erzeugen. Wenn überhaupt bei einem so selten vorkommenden Stoffe eine Maassanalyse wünschenswerth ist, so kann sie in dem beschriebenen Verfahren gefunden werden.

Thonerde.

1 cbcm $^1/_{10}$ Phosphorsalzlösung = 0·00514 g Al_2O_3.

Es ist noch kein Indicator für Thonerde gefunden worden, und selbst die oben (S. 146) beschriebene acidimetrische Bestimmung der Thonerde gründete sich auf die damit verbundene Säure.

E. Fleischer hat nun die Thonerde durch eine Restmethode mit Uran bestimmt, indem er den Rest einer gemessenen Menge Phosphorsalzes bestimmt. Die zu bestimmende Menge Thonerde wird in saurer Lösung durch Uebersättigung mit essigsaurem Natron in essigsaure Lösung übergeführt, darauf eine gemessene Menge $^1/_{10}$ Phophorsalzlösung,

Digitized by Google

mit 20·936 *g* Sal microcosmicum im Liter, im Ueberschuss zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Alsdann wird in der Hitze durch Uranlösung der Phosphorsäureüberschuss, ohne vorher abfiltrirt zu haben, nach S. 427 bestimmt. Zieht man die der Phosphorsäurelösung entsprechenden Cubikcentimeter Uranlösung von der zugesetzten Menge der ersteren ab, so gibt der Rest mit dem obigen Factor die Menge der Thonerde. Enthält die Thonerdelösung viel freie Mineralsäuren, so stumpft man erst mit kohlensaurem Natron vorsichtig ab, doch so, dass kein Niederschlag entsteht, der sonst durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Lösung zu bringen wäre, und setzt dann erst das essigsaure Natron zu. Von Basen dürfen nur Alkalien und alkalische Erden vorhanden sein, dagegen keine zur Eisengruppe gehörigen. Der Niederschlag hat die Formel $Al_2O_3 P O_5$, wenn Phosphorsalz vorwaltet, welches hier immer von selbst eintritt, weil man die Thonerde vollständig fällen will.

Bittererde und Manganoxydul.

1 cbcm $^1/_{10}$ Uranlösung = 0·004 *g* MgO
1 „ „ = 0·0071 *g* MnO.

Die beiden Basen können aus salmiakhaltiger und mit Ammoniak versetzter Lösung durch phosphorsaures Natron-Ammoniak sehr vollständig gefällt werden. Das Bittererdedoppelsalz muss längere Zeit stehen, und das Mangansalz muss längere Zeit erhitzt werden, um dichter zu werden. Sie werden beide auf einem Filtrum mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, dann in Essigsäure gelöst und mit Uranlösung ausgemessen oder die Bittererde alkalimetrisch (s. Anhang).

Kupfer.

1. Durch Schwefelnatrium.

a) Aus ammoniakalischer Lösung nach Pelouze.

Nach dieser Methode wurde das Kupfer aus einer ammoniakalischen, also intensiv blauen Kupferoxydlösung durch eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium gefällt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der so er-

Digitized by Google

zeugte Niederschlag Einfach-Schwefelkupfer, CuS, das sich schwierig absetzt. Um das Absetzen zu befördern und dadurch die Farbe der Flüssigkeit sichtbar zu machen, wurde die Fällung nach Pelouze bei 60 bis 80° C. bewirkt, der entstehende Niederschlag ist dann ein Oxysulfuret 5 CuS + CuO, welches sich rascher absetzt und weniger leicht oxydirt. Operirt man bei noch höherer Temperatur, etwa bei 90 bis 100° C., so besteht der Niederschlag aus noch oxydreicherem Oxydsulfuret und es bleibt eine unbestimmte Menge Kupfer als Oxydul in der Flüssigkeit, ohne sie zu färben. Man hatte also diesen Umstand zu vermeiden. Zur Bestimmung verdünnte man die kupferblaue Flüssigkeit mit destillirtem Wasser zu etwa 200 cbcm, erwärmte sie bis zu 75° C., was man durch ein Thermometer prüfte, und liess die Schwefelnatriumflüssigkeit aus einer Blasebürette in die Flüssigkeit einlaufen. Durch lebhaftes Umschwenken klärte sich die Flüssigkeit vollständiger. Man ging damit so lange vor, bis keine Spur der blauen Flüssigkeit mehr sichtbar war. Als Urmaass diente eine reine ammoniakalische Kupferlösung, welche 10 g reines Kupfer im Liter enthält. Man kann dazu 10 g Rothkupferdraht in Salpetersäure lösen, mit Ammoniak übersättigen und zu 1 Liter verdünnen, oder 39·356 g reinen Kupfervitriol, welche 10 g Kupfer enthalten, in Wasser lösen und mit Ammoniak übersättigen, dann zu 1 Liter verdünnen. Von dieser Flüssigkeit misst man 50 cbcm ab und entfärbt sie in gleicher Art mit der Schwefelnatriumlösung. Die verbrauchten Cubikcentimeter entsprechen 0·5 g Kupfer.

Diese Methode ist auf vielen Kupferhütten lange in alleiniger Anwendung gewesen und auf einigen noch im Gebrauch. Der gegründetste Einwurf gegen dieselbe ist die verschiedenartige Fällung des Kupfers je nach der Höhe der Temperatur, die man doch nicht so ganz in seiner Gewalt hat; ferner ist auch die blaue Farbe der Kupferlösung ein nicht hinreichend deutliches Merkmal der vollständigen Zersetzung, da solche Lösungen bereits bis zum Farblosen verdünnt noch deutliche braune Fällungen mit Schwefelnatrium geben. Es scheint demnach richtiger, die blaue Farbe der Lösung ganz ausser Acht zu lassen und nur auf die vollständige Fällung des Kupfers zu sehen, und um zugleich die Unsicherheit der Temperatur zu vermeiden, müsste man die Fällung bei einer niederen, 35 bis 40° nicht übersteigenden Wärme vornehmen. Dazu verfährt man in folgender Weise.

Man verdünnt die Kupferlösung je nach ihrem muthmaasslichen Gehalt in einem etwas hohen und schmalen Stöpselglase bis zu 200 bis 300 cbcm, wozu man ausgekochtes warmes Wasser von 35 bis 40° C. nimmt. Man bewirkt die Fällung in der Stöpselflasche und befördert das Absetzen des Niederschlages durch heftiges Schütteln. Frisch gefälltes Schwefelkupfer färbt die Flüssigkeit fast durchsichtig braun. Schüttelt man heftig, so schlägt sich das suspendirte Schwefelkupfer auf das bereits gefällte ab, und die Flüssigkeit erscheint wasserhell über dem Niederschlage. So lange man am Rande der klaren Flüssigkeit braune Fällungen

Digitized by Google

entstehen sieht, lässt man zufliessen und schüttelt zuweilen um. Sobald dies zweifelhaft wird, lässt man so weit absetzen, dass eine fingerdicke Schicht einer klaren Flüssigkeit darüber steht. Jetzt lässt man aus der Bürette einzelne Tropfen an der inneren Wand des Halses der Schüttelflasche herablaufen, und beobachtet, ob noch eine braune Fällung entsteht. Diese Reaction ist so empfindlich, dass die Fällung sich mit einem einzelnen Tropfen entscheidet. Sie hat Aehnlichkeit mit der Silberbestimmung von Gay-Lussac, und da die Unlöslichkeit des Schwefelkupfers wohl so gross wie die des Chlorsilbers ist, und die Klärung fast noch leichter und vollständiger geschieht, so gehört diese Bestimmung zu den ganz scharfen. Man muss sich nur einige Zeit nehmen und ab und zu die Fällung beendigen. Hat sich der Niederschlag einmal recht gut abgesetzt, so thut er dies nachher um so leichter. So lange noch Kupfer in der Lösung ist, scheidet sich der Niederschlag vollständiger ab, und die Flüssigkeit ist wasserhell. Ist aber Schwefelnatrium vorwaltend, so nimmt die Flüssigkeit eine opalisirend grünliche Farbe an und das Absetzen geschieht langsamer.

Man nimmt den Titer, wie oben gesagt wurde, mit 50 cbcm Kupferlösung, und verdünnt dann die Schwefelnatriumlösung zu derselben Stärke wie die Kupferlösung. Dies hat den Vorzug, dass man eine überstürzte Analyse sehr leicht wieder in Ordnung bringen kann. Man setzt 1 cbcm Kupferlösung zu und beendigt die Fällung mit grosser Vorsicht, indem man nachher 1 cbcm von der schliesslichen Zahl des Schwefelnatriums abzieht.

b) Aus saurer Lösung.

Man bringt die zu prüfende Flüssigkeit in eine hohe und genügend geräumige Stöpselflasche (400 bis 500 cbcm), welche höchstens zu $^1/_3$ des Volums von der ganzen Probe gefüllt wird, setzt viel freie Salzsäure zu, und verdünnt mit heissem Wasser bis zu 200 cbcm und darüber. Sodann bringt man sie unter die Bürette mit Schwefelnatrium, lässt davon einfliessen, setzt sogleich den Stöpsel auf und schüttelt tüchtig um. Der leere Raum der Flasche gestattet, dass keine Spur Schwefelwasserstoff entweicht. Der Niederschlag setzt sich nach dem Schütteln leicht ab und beim Schiefhalten der Flasche hat man eine klare Flüssigkeit über dem hellen Hintergrunde des Porzellantellers. Man lässt nun jedesmal kleine Mengen Schwefelnatrium einfliessen, schüttelt jedesmal um, und wiederholt dies so lange, bis die neuen Trübungen immer schwächer werden und auf einmal aufhören. Das Erkennen der Trübung und Fällung ist sehr leicht und sicher. Aus der sauren Lösung kann sich kein oxydhaltiges Schwefelkupfer, sondern nur reines CuS absetzen und zwar bei jeder Temperatur; auch scheidet sich aus der sauren Flüssigkeit das Schwefelkupfer durch Schütteln leicht in grossen Flocken ab.

Digitized by Google

Die Angaben sind sehr übereinstimmend. Den Titer der Schwefelnatriumlösung nimmt man mit einer gemessenen Menge Kupferflüssigkeit, welche 10 g Kupfer im Liter enthält.

2. Mit Cyankalium.

Diese Bestimmungsmethode ist die umgekehrte der Blausäurebestimmung (S. 351). Bringt man zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd Cyankalium, so verschwindet die blaue Farbe, indem sich farbloses Kupfercyanürkalium bildet. Das vollständige Verschwinden der Farbe ist das Ende der Erscheinung. Man beobachtet sie am besten in einer recht weissen Porzellanschale. Die Erscheinung ist deutlich und leicht festzuhalten, allein die Methode gibt keine recht befriedigende Resultate, wenn nicht alle Verhältnisse gleich sind. Sie kann deshalb nicht unbedingt den Hüttenleuten empfohlen werden. Es ist wesentlich, dass die Cyankaliumlösung ganz farblos und frisch bereitet sei. Die Handhabung eines so giftigen Stoffes, wie das Cyankalium, dient ebenfalls nicht zur Empfehlung.

In neuerer Zeit ist diese Methode trotz ihrer bekannten Mängel wieder in Gebrauch genommen worden. So hat die Mansfeldsche Hüttenverwaltung einem Verfahren der Kupferbestimmung den Vorzug gegeben, welches mit einer Titrirung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung durch Cyankalium endigt. Statt des Cyankaliums, welches in Lösung sich leicht bräunlich färbt, kann man auch destillirte Blausäure mit kohlensaurem Ammoniak versetzt anwenden. Die Blausäure kann man leicht pfundweise aus Blutlaugensalz destilliren, wenn man 5 Theile Blutlaugensalz in 25 Theilen Wasser löst und dazu 3 Theile englische Schwefelsäure setzt und destillirt. Das Destillat versetzt man mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss. Diese Flüssigkeit stellt man auf eine ammoniakalische Kupferlösung von bekannten Gehalt, 10 g Kupfer im Liter. Die Blausäure hat freilich den Nachtheil, dass man sie nicht kaufen kann, wie das Cyankalium.

3. Galetti[1]) hat die Ausfällung des Kupferoxyds durch eine titrirte Lösung von Blutlaugensalz (50·225 g im Liter) empfohlen, ohne dabei anzugeben, durch welches Zeichen das Ende der Reaction erkannt werden soll. Man muss also vermuthen, dass er eine Tüpfeloperation auf Filtrirpapier mit einer verdünnten Eisenchloridlösung vornimmt, wobei das Eintreten der blauen Zone das sichtbare Zeichen sein soll. Diese Art Fällungen und Prüfungen gehören zu den ungenauesten, einmal, weil die Niederschläge immer von dem Fällungsmitteln mit niederreissen, dann

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 135.

Digitized by Google

aber, weil der Fällungspunkt schon ansehnlich überschritten ist, wenn die dünne Schicht Flüssigkeit auf dem Filtrirpapier eine sichtbare Reaction gibt. Ausserdem hat der braunrothe Niederschlag von Kupfereisencyanür die böse Eigenschaft, sich ins Papier hineinzuziehen und nicht an der ersten Aufsetzstelle haften zu bleiben. Bringt man ihn frisch gefällt auf ein Filtrum, so läuft die ganze Flüssigkeit braunroth durch und das Filtrum wird bald vollkommen verstopft. Aehnlich verhält sich auch das rothe Blutlaugensalz. Die Arbeit von Galetti enthält übrigens keine Belege, woraus man die Brauchbarkeit der Methode beurtheilen könnte.

Schwefelwasserstoff.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 cbcm Zehntelsilberlösung ist gleich
126. Schwefelwasserstoff . . .	SH	17	0·0017 g

Schwefelwasserstoff setzt sich mit einer Silberlösung in Schwefelsilber um. Der Niederschlag ist dunkelbraun und ballt beim Schütteln sehr leicht zusammen, wenn das Silber im geringsten Ueberschuss vorhanden ist. Man könnte es mit einiger Aufmerksamkeit leicht erreichen, den Schwefelwasserstoff gerade auszufällen; jedoch darf man bei einem flüchtigen Körper nicht in dieser Art verfahren, sondern man muss sogleich seine ganze Menge durch einen Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung fällen. Nichts ist leichter, als die Menge des überschüssig zugesetzten Silbers zu bestimmen. Man filtrirt, setzt etwas einfach chromsaures Kali und einige Tropfen kohlensaures Natron zu, und lässt nun Zehntelkochsalzlösung einfliessen, bis das chromsaure Silberoxyd eben entfärbt ist. Auch kann man die erste Operation in einer 300 cbcm Flasche ausführen, nach der Fällung bis an die Marke anfüllen, und nach dem Absetzen des Niederschlages 100 cbcm davon abgiessen und diese mit Kochsalzlösung abtitriren. Alsdann findet keine Filtration statt.

Enthält die Flüssigkeit, welche auf Schwefelwasserstoff geprüft werden soll, Chlormetalle, so ist diese Methode weniger zu empfehlen, sondern die Arsenikmethode (S. 334) vorzuziehen.

Die Methode ist scharf wegen der bestimmten Zersetzung der Silbersalze mit Schwefelwasserstoff. Sie hat den Vortheil, dass von Anfang an

Digitized by Google

nach dem Zusatze des Silbers kein Verlust mehr möglich ist, so dass man in aller Ruhe fortarbeiten kann.

Schwefel in Verbindung mit Alkalimetallen kann in gleicher Art bestimmt werden, und es hängt von dem Ausspruch anderer Versuche ab, als was der gefundene Schwefel anzusehen ist. In einer Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einem Schwefelalkalimetall kann man den Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit metallischem Silber entfernen, und im Filtrat das Schwefelmetall nach obiger Weise bestimmen. Bestimmt man auch einmal den ganzen Gehalt an Schwefel durch Silberlösung, so hat man alle Angaben, um sowohl den Schwefelwasserstoff als das Schwefelmetall zu bestimmen.

Unterschweflige Säure bestimmt man am besten in einer neuen Probe, aus der mit ammoniakalischer Zinklösung der Schwefelwasserstoff gefällt ist.

Harnstoff.

Empirische Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd: 77·2 g reines Quecksilberoxyd in möglichst wenig Salpetersäure zu 1 Liter gelöst. 1 cbcm dieser Lösung = 0·010 g Harnstoff.

Die Bestimmung des Harnstoffes ist von Liebig in einer neuen Weise bewirkt worden, die von den früheren Methoden wesentlich abweicht. Sie beruht auf der Fällbarkeit des Harnstoffes durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmälig zusetzt und die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlensaures Natron oder mit kohlensaurem Kalk von Zeit zu Zeit neutralisirt, so erhält man einen flockigen, etwas aufgequollenen, schneeweissen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in verdünnter Salpetersäure aber sehr leicht löslich ist. Derselbe hat in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem weissen Quecksilberpräcipitate. Fährt man mit dem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen einfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat annimmt. Filtrirt man die Flüssigkeit in diesem Zeitpunkte, so enthält sie keine merkbare Menge von Harnstoff mehr; derselbe ist vollständig gefällt. Dieser amorphe Niederschlag enthält nach vielfach von Liebig angestellten Analysen stets auf 1 At. Harnstoff 4 At. Quecksilberoxyd.

Digitized by Google

Setzt man zu einer Harnstofflösung so lange salpetersaures Quecksilberoxyd, als sich ein Niederschlag bildet, so bleibt die Mischung beim Zusatz von kohlensaurem Natron weiss; lässt man aber die ursprüngliche Mischung einige Stunden stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlages, er wird krystallinisch und enthält nunmehr 3 At. Quecksilberoxyd. 1 At. Quecksilberoxyd ist in die saure Lösung zurückgegangen, und diese gibt nun mit kohlensaurem Natron einen gelben Niederschlag. Es geht daraus hervor, dass die Bestimmung des Harnstoffes auf diesem Wege in einem Zuge beendigt werden müsse.

So lange die mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzte Harnstofflösung mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag gibt, ist noch kein Ueberschuss von Quecksilbersalz vorhanden. Es entsteht dieser weisse Niederschlag nur in Folge der Abstumpfung der freien Salpetersäure, worin der Harnstoffniederschlag löslich ist.

Um aber die Reaction mit kohlensaurem Natron hervorzubringen, muss eine gewisse Menge Quecksilbersalz im Ueberschusse vorhanden sein. Diese Menge ist in etwas von der Menge der Flüssigkeit abhängig, zu welcher die Quecksilberlösung hinzukommt.

Es hat sich durch Versuche herausgestellt, dass 0·1 *g* Harnstoff, zu 10 cbcm. Flüssigkeit gelöst, 10 cbcm einer Quecksilberlösung, welche 0·772 *g* Quecksilberoxyd enthalten, zur Hervorbringung der gelben Reaction erfordert, während nach der Formel nur 0·720 *g* Quecksilberoxyd nothwendig gewesen wären. Es enthält demnach ein jedes Cubikcentimeter der Quecksilberlösung einen Ueberschuss von 0·0052 *g* Oxyd. Demnach wird die Maassflüssigkeit in dieser Stärke dargestellt, dass 1 cbcm 0·0772 Gramm oder 1 Liter 77·2 *g* Quecksilberoxyd enthält.

Liebig gibt ausführlich das Verfahren an, wie man diese Maassflüssigkeit auf Harnstoff stellen könne. Es dürften aber dabei viel abweichendere Flüssigkeiten hervorgebracht werden, als wenn man die von ihm ermittelten Mengen Substanz in reinem Zustande zu bestimmten Räumlichkeiten auflöst. Ich ziehe den folgenden Weg vor.

Da man metallisches Quecksilber sehr schwer in bestimmten Mengen abwägen kann, und da man Quecksilberoxyd sehr leicht rein und trocken haben kann, so ist die Darstellung der Maassflüssigkeit aus Quecksilberoxyd am meisten zu empfehlen. Das Quecksilberoxyd kann man sich aus mehrmals umkrystallisirtem salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Brennen in einer Porzellanschale leicht bereiten. Auch erhält man im Handel Oxyd, welches zu diesen Zwecken rein genug ist, weil hier die grosse Reinheit, wie wir sie bei Anwendung des Kaliumeisencyanids zur Bestimmung des Chlors als nothwendig erkannt haben, gar nicht erfordert wird. Ein Quecksilberoxyd, welches beim Erhitzen auf Platinblech keinen ins Gewicht fallenden Rückstand zurücklässt, kann unbedenklich verwendet werden.

Es werden 77·2 *g* Quecksilberoxyd genau abgewogen, in einer Porzellanschale unter Erwärmung in wenig reiner Salpetersäure gelöst, zur

Digitized by Google

Syrupdicke abgedampft und dann zu 1 Liter verdünnt. Nöthigenfalls wird noch so viel Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, bis ein etwa entstandener Niederschlag sich wieder gelöst hat.

Der Gründe, warum wir der Quecksilberlösung keine systematische Stärke, Normal oder Zehntelnormal geben, sind zwei:

1. Die Zehntellösung, mit 10·8 g Oxyd im Liter, ist zu verdünnt, um die Reaction mit kohlensaurem Natron zu geben, und es würden für 0·2 g Harnstoff grosse Mengen bis zu 140 cbcm Flüssigkeit erfordert werden, was ein mehrmaliges Füllen der Bürette erheischen würde.

2. Eine normale Stärke ist wegen der eigenthümlichen Reaction, welche einen Ueberschuss des Fällungsmittels erfordert, ebenfalls ohne Nutzen. Um deshalb den Harnstoff sogleich in Procenten zu erhalten, ist die empirische Stärke beibehalten worden.

Hat man 10 cbcm einer Harnstofflösung abgemessen, so sind die bis zur Hervorbringung der Reaction verbrauchten Cubikcentimeter, nachdem man das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt hat, Procente von Harnstoff. Da 1 cbcm der Quecksilberflüssigkeit 0·010 g Harnstoff anzeigt, so werden 10 cbcm 0·1 g Harnstoff anzeigen. 0·1 g ist 1 Procent von den 10 cbcm der Harnstofflösung, und die 10 cbcm der Quecksilberlösung geben, wenn man den Punkt um eine Stelle zur Linken rückt, 1·0 Proc. Der Versuch wird dann in der folgenden Art gemacht. Man pipettirt 10 cbcm der Harnstofflösung in eine Flasche, aus welcher sich leicht ausgiessen lässt, und bestreicht den Rand noch mit etwas Talg. Jetzt lässt man die Quecksilberlösung einfliessen. So lange man noch Niederschlag entstehen sieht, fährt man damit fort. Sobald dies zweifelhaft wird, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und bringt einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron hinzu. Sobald nur ein weisser Niederschlag entsteht, giesst man ihn von dem Uhrglase in die Flasche zurück und lässt eine neue Menge Quecksilberoxydlösung hinzu, etwa $^1/_2$ cbcm auf einmal, und wiederholt dieselbe Probe. Wenn an der Berührungsstelle des kohlensauren Natrons mit der Flüssigkeit die leiseste Spur einer gelben Färbung erscheint, ist die Operation beendigt. Um hierbei die richtige Stärke der Reaction zu erkennen, wägt man 0·1 g reinen Harnstoff ab, löst in 10 cbcm Wasser und setzt 10 cbcm Quecksilberlösung hinzu. Dieselbe Erscheinung, die jetzt eintritt, muss man auch bei Versuchen mit unbekannten Mengen hervorzubringen suchen.

Zum Eintröpfeln des kohlensauren Natrons bedient man sich der schon früher beschriebenen Pipette mit Kautschukbeutel, Fig. 121, welche beim leisesten Drucke eine beliebige Menge der Flüssigkeit ausfliessen lässt.

Die gleichzeitige Berücksichtigung anderer störender Stoffe, wie Phosphorsäure und Kochsalz, wird im angewandten Theile unter der Harnanalyse berührt werden.

Digitized by Google

Bei der Fällung des Niederschlages durch das salpetersaure Quecksilberoxyd wird die Flüssigkeit stark sauer, weil die Salpetersäure austritt, die mit dem niedergeschlagenen Quecksilberoxyd in Verbindung war. Es gibt auch kein eigentliches Mittel dies zu vermeiden, da man eine basische Quecksilberoxydlösung nicht darstellen kann, und aus einer neutralen Lösung schon das Quecksilberoxyd von selbst herausfällt. Kohlensaure Bittererde zersetzt schon allein das salpetersaure Quecksilberoxyd, in welchem sich die Salpetersäure fast wie eine freie Säure verhält.

Fig. 121.

Kohlensaures Natron.

Man kann einzig nur von Zeit zu Zeit einige Tropfen kohlensaures Natron zusetzen, so lange dies einen rein weissen Niederschlag erzeugt. Die Reaction wird dadurch empfindlicher, weil sich jetzt auf dem Uhrglase eine kleinere Menge des weissen Niederschlages ausscheidet, der gelbe also um so leichter sichtbar wird.

Traubenzucker.

$C_{12} H_{12} O_{12} = 180.$

(Honigzucker, Krümelzucker, Fruchtzucker, Stärkezucker, Harnzucker.)

Der wasserfreie, bei 100° C. vollständig ausgetrocknete Traubenzucker besteht aus gleichen Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Der gewöhnliche krümliche Traubenzucker enthält ausserdem noch 2 Atome Wasser. Der nach dem patentirten Verfahren von Fr. Anthon bereitete feste Traubenzucker enthält nur 1 Atom Wasser und ist also $C_{12} H_{12} O_{12} + HO$. Bei der Bestimmung des Traubenzuckers können wir nur auf den wasserfreien zurückgehen, da sich die Hydrate nicht sicher herstellen und halten lassen.

Digitized by Google

Um die Löslichkeit des Traubenzuckers in Wasser zu prüfen, schüttelt man überschüssiges Pulver davon mit destillirtem Wasser und lässt mehrere Tage stehen. Die Stärke der Lösung nimmt sehr lange zu. Erwärmung ist nicht anzuwenden. 1 Thl. wasserfreier Zucker braucht bei 15° C. (12° R.) 1·224 Thle. Wasser, oder in 100 Thln. Wasser lösen sich 81·70 Thle. Traubenzucker. Der Taubenzucker mit 1 At. Wasser braucht bei derselben Temperatur 1·119 Thle. Wasser und es sind gelöst in 100 Thln. Wasser 89·37 Thle. Zucker; und der zweiatomige Zucker gebraucht 1·022 Thle. Wasser, oder auf 100 Gewichtstheile Wasser kommen 97·85 Thle. Zucker.

Je mehr Wasser und fremde Stoffe der Traubenzucker enthält, desto löslicher ist er. Die grösste Verunreinigung ist ein Zwischenglied des Zuckers bei seiner Bildung aus Stärke, nachdem die Jod- und Weingeistreaction auf Stärke und Dextrin aufgehört hat, wo er noch nicht in Traubenzucker übergegangen ist und dennoch kein Dextrin mehr ist. Das specif. Gewicht der bei 15° C. gesättigten Lösung von reinem Traubenzucker ist 1·206 und um so höher, je unreiner der Zucker ist. Anthon[1]) hat eine sehr schätzbare Tabelle gegeben, um aus dem blossen specif. Gewicht der gesättigten Lösung die Procente fremder Beimischungen zu erfahren. So hat z. B. ein Stärkezucker, dessen gesättigte Lösung ein specif. Gewicht von 1·2522 hat, 25 Procent fremder Beimischungen, und bei einem specif. Gewichte von 1·2815 sogar 45 Procent fremder Stoffe. Die Grundlage zu den folgenden Bestimmungsmethoden bildet der reine feste trockne Stärkezucker, dessen gesättigte Lösung ein specif. Gewicht von 1·206 hat.

Reinen Traubenzucker behufs Normalbestimmungen verschafft man sich auf folgende Arten. Man löst käuflichen Stärkezucker der besten Art im Wasserbade in etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser und filtrirt in einen Glastrichter, dessen unteres Ende durch einen Kork geschlossen ist. Den nahezu gefüllten Trichter setzt man mit einer Glasplatte bedeckt mehrere Monate in einen kühlen Keller, wo der Traubenzucker als Hydrat krystallisirt. Man löst dann den Kork ab und lässt ablaufen. Dann bedeckt man den Zucker mit einem runden Filtrirpapier, giesst Weingeist darauf, und lässt bedeckt ablaufen. Dieses Decken wird mehrmals wiederholt, bis die Masse farblos ist. Man trocknet erst an freier Luft, dann im Chlorkalciumtopf ohne Wärme, bis das meiste Wasser entfernt ist.

Oder nach Schwarz[2]), wodurch man ein vorzügliches Resultat erhält. Man versetzt 80procentischen Weingeist mit $^1/_{15}$ seines Volums rauchender Salzsäure, und trägt feingepulverten weissen Rohrzucker nach und nach ein, bis nach öfterem Umschütteln das Lösungsvermögen gesättigt ist. Man giesst die syrupartige Flüssigkeit in einen unten ver-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 151, S. 221.
[2]) Chemisches Centralblatt 1872, S. 696.

Digitized by Google

schlossenen Trichter, und setzt diesen in einem passenden Gefässe stehend und mit einer Glasplatte bedeckt in den Keller zum Krystallisiren. Nachdem die ganze Masse krystallisirt ist, nimmt man den Stopfen vom Trichter und lässt die saure Mutterlauge ablaufen. Dieselbe kann mit neuen Zuckermengen neue Krystallisationen geben. Die erste Krystallisation löst man dann in mässig verdünntem Weingeist und setzt wieder zum Krystallisiren hin. Man lässt danach wieder ablaufen und wäscht den reinen Zucker auf dem Trichter mit Weingeist aus. Das so gewonnene Product löst man noch einmal in möglichst wenig 80 procentischem Weingeist in der Wärme auf, lässt noch einmal im Keller krystallisiren und deplacirt wieder mit Weingeist. Man zerreibt den harten trockenen Zucker zu Pulver und trocknet ihn in einem Gefässe aus, welches von aussen in kochender Kochsalzlösung steht, und durch welches ein Strom getrockneter Luft durch einen Aspirator hindurchgesaugt wird. Nach vollständiger Trocknung bewahrt man ihn in einem Glase, welches mit Kautschukstopfen und einem Chlorkalciumrohr geschlossen ist.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers gründet sich auf die Zersetzung einer alkalischen Kupferlösung. Das Kupferoxyd ist jedoch nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich, welche fixe organische Säuren, wie Weinsäure oder Zitronensäure, enthalten. Wenn eine solche Kupferlösung mit Traubenzucker erwärmt wird, so wird sie zuerst grünlich und trüb, dann wechselt die Farbe rasch bei fortwährender Erwärmung durch verschiedene Töne von Braun und Grün, bis sie endlich durch ein dunkles Roth in ein brennendes Roth übergeht.

Mit dieser Flüssigkeit wurde zuerst die Gegenwart des Traubenzuckers von Trommer entdeckt, und später von Barreswill bestimmt. Am vollständigsten wurde diese Analyse durch Fehling[1]) bearbeitet und wird nach seinem Vorgange noch heute ausgeübt. Er bestimmte das Verhältniss des Kupfersalzes zu dem Traubenzucker auf empirischem Wege und gab eine bestimmte Zusammensetzung der Flüssigkeiten an, welche bei der Ausführung der Arbeit am zweckmässigsten schien.

Fehling fand, indem er zu einem bestimmten Volum der Kupferlösung eine titrirte Lösung von bei 100° C. getrocknetem Traubenzucker zusetzte, bis das Kupfersalz vollkommen zersetzt war, dass auf 1 Atom Traubenzucker 10 Atome Kupfervitriol kamen. Diese Thatsache wurde auch von Neubauer und Anderen bestätigt. Danach würden 180 Traubenzucker 1246·8 g Kupfervitriol zersetzen, oder auf 5 g Traubenzucker kommen 34·64 g Kupfervitriol.

Es wird demnach die Fehling'sche Flüssigkeit in der Art bereitet, dass man 34·64 g reinen Kupfervitriol abwägt und ihn in etwa 160 cbcm Wasser auflöst; auf der anderen Seite löse man 150 g neutrales, weinsaures Kali in 600 bis 700 cbcm ätzender Natronlauge von 1·12 specif. Gewicht in der Literflasche selbst auf und setze die Kupferauflösung all-

[1]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 72, S. 106.

Digitized by Google

mälig unter Umrütteln hinzu. Nach geschehener Vermischung und Auflösung fülle man die Literflasche bis an die Marke an. Von dieser Flüssigkeit wird eine bestimmte Menge abgemessen, gewöhnlich 100 cbcm, und in einer Porzellanschale bis nahe zum Kochen erhitzt, wobei sie selbst nicht getrübt werden darf, und dann wird die zuckerhaltige Flüssigkeit aus einer Blasebürette (S. 22, Fig. 30) hinzugefügt. Es ist wesentlich, dass die trocknen Seiten der Porzellanschale nicht erhitzt werden, weshalb man diese Schale auf einen passenden Metallring setzt. Man rührt die Flüssigkeit mit einem Glasstreifen, der von Scheibenglas abgeschnitten ist, leise um. Sobald die Flüssigkeit kochend heiss ist, mässigt man die Flamme, dass Sieden nicht mehr stattfindet, und bläst die Zuckerlösung auf den in der Flüssigkeit stehenden Glasstab, so dass sie sich auf der Oberfläche verbreitet. Man rührt nicht um, sondern wartet 5 bis 6 Secunden lang, wo sich auf der Oberfläche ein leichtes gelbgrünliches Wölkchen zeigt, welches Kupferoxydulhydrat ist. Jetzt rührt man um, wodurch es verschwindet, und so fährt man mit dem Zusatz der Zuckerlösung fort, bis sich in der ruhigen Flüssigkeit dieses Wölkchen nicht mehr zeigt. Der rothe Niederschlag erscheint um so dunkler, je blauer die Flüssigkeit ist, und wird mit zunehmender Zersetzung der Kupferlösung immer brennender roth. Die Farbe der Flüssigkeit zu beachten nützt nur bei ganz reinen Stoffen; bei allen natürlichen zuckerhaltigen Säften ist entweder schon Farbe vorhanden, oder sie bildet sich aus der Einwirkung des Aetznatrons auf andere Stoffe. Die Bildung der gelben Schichte von Kupferoxydul ist das einzige sichere Zeichen das Ende der Operation zu beurtheilen. Da das Kupferoxydul sich nach einigem Erhitzen ziemlich leicht absetzt, so hat man versucht, mit chemischen Reagentien die Gegenwart von Kupfer nachzuweisen. Aber weder Blutlaugensalz noch Schwefelnatrium, noch die Löthrohrprobe mit Chlorsilber [1]) sind so bequem, als die Beobachtung der Flüssigkeit selbst, da sie die Arbeit in eine Tüpfeloperation verwandeln, bei der alles von der vollständigen Absetzung des Kupferoxyduls abhängt.

Einige Analytiker rathen die Zuckerflüssigkeit bis auf $^1/_2$ Proc. zu verdünnen, die Zersetzung in einem hohen Kölbchen vorzunehmen, um die Farblosigkeit der Flüssigkeit zu beurtheilen. Man muss alsdann jedesmal absetzen lassen, denn kleine Mengen des schwimmenden Kupferoxyduls vernichten ganz den kleinen Rest blauer Farbe; derselbe erscheint aber deutlich, sobald sich der letzte Rest Kupferoxydul abgesetzt hat. Zuweilen scheint es, als hätte sich nochmals etwas Kupfer zu Oxyd verwandelt, während das Hervortreten der blauen Farbe nur von dem Absetzen des letzten Kupferoxyduls abhängt. Dieser Körper ist gar nicht sehr oxydabel und kann selbst auf dem Filtrum getrocknet werden, ohne seine Farbe zu verändern. Das von mir zur Beurtheilung gewählte gelbe Wölkchen von Kupferoxydul erscheint auf der Oberfläche der Flüs-

[1]) Liebigs's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 96, S. 90.

Digitized by Google

sigkeit und ist von ihrer Farbe gar nicht beeinflusst. Sobald es erschienen ist, kann man wieder weiter zusetzen, was viel rascher stattfindet, als das Klarwerden durch Absetzen. Wein und Bier kann man ohne Weiteres in die Bürette nehmen, Most verdünnt man bis etwa zum 5fachen Volum mit Wasser, wenn man den natürlichen Gehalt auf 16 bis 20 Proc. Traubenzucker schätzt.

Die Fehling'sche Lösung ist jedoch bei langem Aufbewahren der Zersetzung unterworfen, insbesondere durch das Licht, so dass sich die Flaschen an der Lichtseite mit einem Panzer von Kupferoxydul inwendig überziehen. Diesem muss dadurch vorgebeugt werden, dass man die Flüssigkeit in undurchsichtigen Gefässen von Porzellan, Steinzeug, grünen Mineralwasserflaschen oder unter einer Papphülse aufbewahrt. Eine verdorbene Flüssigkeit ist schwer wieder zurecht zu bringen, und muss entweder weggeworfen, oder auf reinen Zucker titrirt werden. Ausserdem enthält die Lösung eine unverhältnissmässig grosse Menge weinsteinsaurer Salze, die wohl die Lösung, aber nicht die Haltbarkeit bedingen können. Barreswill machte seine Flüssigkeit aus Weinstein, kohlensaurem Natron und Aetzkali, und es ist kein Grund vorhanden, warum dieselbe nicht ebenso haltbar sein soll, und gleichwohl gilt die Ansicht, dass sie es nicht sei. Um diese Nichthaltbarkeit zu beseitigen und ebenfalls den Ueberschuss von weinsteinsauren Salzen zu vermeiden, bedient man sich des gefällten weinteinsauren Kupferoxyds, welches die neutrale Verbindung enthält und in ätzenden Alkalien mit azurblauer Farbe vollkommen löslich ist. Um dieses Salz zu bereiten, muss man die richtigen Mengen der sich zersetzenden Salze auf einmal zusammenbringen, weil jeder Ueberschuss des einen oder des anderen Salzes an sich und durch Doppelsalzbildung einen Verlust herbeiführt. Man nehme 250 g krystallisirten Kupfervitriol und löse ihn in einer Porzellanschale in wenig Wasser mit Hülfe der Wärme auf; ebenso in einer anderen Schale 280 g Natronweinstein (Seignettesalz). Es wird sich zeigen, ob eine Filtration nothwendig ist. Man schüttet die beiden warmen Lösungen plötzlich zusammen, wo sich dann eine reichliche Menge eines hellblauen Pulvers absondert. Man rührt stark um und lässt erkalten. Das ausgeschiedene Salz wird auf einem Filtrum ausgewaschen, wenn man es ganz rein haben will, bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaction mit Barytsalzen. Will man aber das Salz auf reinen Traubenzucker titriren, so ist eine solche Reinheit nicht nöthig. Man trocknet an der Luft bis zur Pulverform. Das lufttrockne Salz hat die Formel $C_4H_2O_5$, $CuO + 3HO = 132{\cdot}68$ und enthält 29·964 Proc. Kupferoxyd; das in kochender Salzlösung durch Luftzug getrocknete wasserleere Salz hat die Formel $C_4H_2O_5, CuO = 105{\cdot}68$ und enthält 37·568 Proc. Kupferoxyd.

Um eine der Fehling'schen Lösung gleich starke Kupferlösung mit diesem Salz zu machen, hat man für 0·5 g Zucker den Ansatz:

$$180 : 10 \times 132{\cdot}68 = 0{\cdot}5 : 3{\cdot}686\ g.$$

Digitized by Google

Es wären also 3·686 g des reinen lufttrocknen Salzes = 0·5 g Traubenzucker; und ebenso hätte man für die gleiche Menge Traubenzucker 2·935 g des wasserleeren Salzes abzuwägen, wenn man sich seiner Zusammensetzung versichert hat, und die Titerstellung auf Zucker umgehen will.

Wenn man die Salzlösungen kalt mischt, so gestehen sie zu einer Gallerte von einem hydratischen Niederschlag, der sich aber nicht lange als solcher hält, sondern schon unter Wasser, besonders in der Wärme, zu dem dichten Salz und einer darüber schwach von Kupfer gefärbten Flüssigkeit sich trennt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist fast immer anfangs von Kupfer gefärbt; denn wenn weinsteinsaures Salz im Ueberschuss ist, so entsteht ein Doppelsalz; und ist Kupfervitriol im Ueberschuss, so ist sie von diesem gefärbt. Der letzte Fall ist vorzuziehen. Nachdem das Pulver getrocknet und in einem Mörser zu Staub zerrieben ist, füllt man es in ein Glas und unterwirft es der Titrirung auf reinen wasserfreien Stärkezucker. Man macht sich zu diesem Zwecke eine genaue Lösung, welche 2 Proc. Zucker enthält; man löse also 2 g trocknen Zucker zu 100 cbcm oder 4 g zu 200 cbcm. Diese Lösung füllt man in eine Blasebürette. Von dem Kupfersalz löse man nun 2 g in Aetznatron auf, von der Stärke, wie man es bei der Kausticirung durch Kalk mit dem Heber von dem kohlensauren Kalke abzieht, was annähernd die doppelte Stärke des Normalnatrons hat. Das Kupfersalz löst sich darin zu einer intensiv blauen Flüssigkeit auf, die durch Kochen keinen Absatz gibt. Man erhitzt in einer Porzellanschale bis zum Kochen und misst die Flüssigkeit in der oben beschriebenen Weise mit der reinen Zuckerlösung ab. Danach berechnet man diejenige Menge Kupfersalz, welche für 0·5 oder 1 g Traubenzucker erforderlich wäre. Diese Mengen wägt man genau ab, und fasst sie in Glasröhren ab, die man verstopft und in einer Schachtel aufrechtstehend und gegen Licht geschützt zum Gebrauche aufbewahrt. Dadurch ist man gegen jede Veränderung des Kupfersalzes durch Austrocknen geschützt.

Für einen solchen Fall wurden 2 g Kupfertartrat abgewogen, und erforderten 14·8 cbcm der zweiprocentigen Zuckerlösung. Darin sind enthalten $\frac{2}{100} \cdot 14{\cdot}8 = 0{\cdot}296$ g Zucker; nach der Proportion

$$0{\cdot}296 : 2 = 0{\cdot}5 : x$$

findet man, dass 3·378 g des Kupfersalzes gleich 0·5 g Traubenzucker sind. Diese Menge wurde 2 mal abgewogen und erforderte jedesmal 25 cbcm Zuckerlösung oder 0·5 g Zucker.

Da jeder zuckerhaltige zu untersuchende Stoff in die Bürette kommen muss, so macht man davon eine Auflösung, deren Volum man genau bestimmt; und weil noch einige andere Stoffe zersetzend auf die Kupferlösung wirken, die schweflige Säure, arsenige Säure, unterschwefligsaure Salze, Aldehyd, Chloroform, Salicin, Harnsäure, so benutzt man die Lö-

Digitized by Google

sung zugleich, einen Theil dieser Körper auszuscheiden oder zu verflüchtigen. Um zugleich bei Pflanzensäften Eiweiss und Farbstoff abzusondern, bereitet man sich diese Lösung mit wenig Kalkmilch, filtrirt, und verdünnt zu einem zu bestimmenden Volum. Daraus kann man die Menge des angewandten Körpers, sei er flüssig gewesen (Most, Bier), oder fest (Stärkezucker, Früchte) immer berechnen.

Es war die Güte eines käuflichen Stärkezuckers zu bestimmen. Es wurde deshalb eine Lösung von 2 Procent (10 g zu 500 cbcm) gemacht.

Auf 3·378 g Kupfertartrat wurden 37·8 cbcm der 2 procentigen zu untersuchenden Zuckerlösung verbraucht. Die Berechnung geschieht nun entweder so, dass man sagt, von der reinen 2 procentigen Zuckerlösung werden 25 cbcm verbraucht, von der unreinen 37·8 cbcm; der Gehalt ist also $\frac{25}{37{\cdot}8} = 66{\cdot}1$ Procent reiner Zucker; oder 37·8 cbcm enthalten 0·756 g des zu untersuchenden Zuckers, und darin sind 0·5 g reiner Zucker enthalten; also der Gehalt $\frac{0{\cdot}5}{0{\cdot}756} = 66{\cdot}1$ Procent.

Von einem Malzextract wurde eine beliebige Menge in einen Platintiegel gegossen und abgewogen. Sie wog 11·57 g. Diese Menge wurde mit Kalkmilch und Wasser gekocht und dann zu 200 cbcm verdünnt und filtrirt. Zu einer Portion Kupfertartrat wurden 49·5 cbcm dieser Lösung verbraucht.

Wenn 200 cbcm 11·57 g Substanz enthalten, so enthalten 49·5 cbcm 2·863 g Substanz, und hierin sind 0·5 g Stärkezucker enthalten oder 17·25 Procent.

Eine Bestimmung des Traubenzuckers, welche sich auf die Messung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls gründet, ist zulässig, wenn man Sorge trägt, dass eine überschüssige Menge Kupferlösung angewendet werde. In diesem Falle wird die Fehling'sche Kupferlösung zum Kochen gebracht und die gewogene Zuckermenge, oder entsprechende Menge zuckerhaltiger Flüssigkeit (Most, Bier etc.) derselben allmälig zugesetzt, so aber, dass immer noch Kupferoxyd in Lösung bleibt, was durch die Farbe oder eine Reaction erkannt wird. Durch Kochen bewirkt man die Verdichtung des Kupferoxyduls, welches durch ein Filter abgeschieden und ausgewaschen wird. Das Filtrum sammt Niederschlag wird mit schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure in einer Stöpselflasche geschüttelt, und nach vollständiger Auflösung des Kupferoxyduls mit $^1/_{10}$ Chamäleon (3·162 g Salz zum Liter) ausgemessen. 1 cbcm $^1/_{10}$ Chamäleon ist gleich 0·0036 g wasserleerem Traubenzucker. Da nämlich der Traubenzucker 10 At. Kupferoxyd reducirt, diese aber nur 5 At. Kupferoxydul geben, so kommt, da hier das Kupferoxydul gemessen wird, nur der fünfte Theil von 1 Atom des Traubenzuckers zur Berechnung. Es ist aber $\frac{0{\cdot}0180}{5}$ $= 0{\cdot}0036$.

Digitized by Google

Wendet man die empirische Chamäleonlösung mit 5·646 *g* übermangansaurem Kali im Liter an, so leitet uns die folgende Betrachtung: 180 Traubenzucker sind gleich 5 Cu_2O, und diese fordern soviel Sauerstoff, wie das Oxydul von 10 At. Fe; also 180 Traubenzucker $= 10 \times 28 = 280$ Fe. Der Traubenzucker beträgt also $\frac{180}{280} = 0{\cdot}642$ mal das Eisen, welches an der Bürette der Chamäleonlösung abgelesen wird. Also allgemein Fe $\times$ 0·642 = Traubenzucker (vergl. S. 226).

Julius Loewe[1]) hat die Eigenschaft des Glycerins, die Fällung des Kupferoxyds zu verhindern, zu derselben Analyse benutzt. Man löst den Kupfervitriol in Wasser, setzt ungefähr die Hälfte Glycerin zu, und dann Natronhydratlösung bis zur tief azurblauen Farbe. Es tritt hier das Glycerin an die Stelle des weinsauren Salzes. Die Erscheinungen sind ganz dieselben, wie im ersten Falle. Einen besonderen Vorzug kann man dem Glycerin vor dem Seignettesalz nicht einräumen, vielmehr muss man prüfen, ob das käufliche Glycerin nicht mit Stärkezucker, Dextrin oder Rübenzucker verfälscht war. Die fertige Lösung muss Siedhitze vertragen, ohne einen Absatz zu geben. Die jedesmalige Lösung bestimmter Mengen weinsauren Kupferoxyds scheint einfacher und kürzer zu sein.

Eine Parallelmethode ist von K. Knapp[2]) angegeben worden. Cyanquecksilber in alkalischer Lösung wird von Traubenzucker vollständig zu Metall reducirt. Das Ende der Wirkung wird erkannt, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit, auf ein Stück Filtrirpapier gebracht, über ein Glas mit starkem Schwefelammonium am Rande nicht mehr braun gefärbt wird. Der Niederschlag wird in jedem Falle gefärbt. Nach Versuchen werden 0·4 *g* Cyanquecksilber durch 0·1 *g* Traubenzucker beim Sieden reducirt. Die Maassflüssigkeit wird aus 10 *g* Cyanquecksilber in Wasser gelöst, 100 cbcm Natronlauge von 1·145 specif. Gewicht zu 1000 cbcm verdünnt, bereitet. Einen Vorzug vor der Trommer'schen Probe besitzt die neue Methode nicht, vielmehr ist die Reactionserscheinung viel umständlicher hervorzurufen.

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 20 und 224; 10, 452.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 154, 252; Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie 10, 395.

Digitized by Google

Achter Abschnitt.

Angewandter Theil.

Bei einer neuen Kunst, wie die Titrirmethode, musste vor Allem die Begründung der Zuverlässigkeit der Resultate im Auge gehalten werden. Dies ist im wissenschaftlichen Theile mit Anwendung aller von dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft gebotenen Hülfsmittel geschehen. Die Prüfung wurde in der Regel auf reine Stoffe gegründet, und der Werth einer Methode nach der Uebereinstimmung des Erfolges mit der Voraussetzung beurtheilt. Nachdem die reinen Methoden ihre Berechtigung erlangt haben, können wir zur Anwendung auf besondere Fälle mit Benutzung der erworbenen Methoden übergehen. Die Titrirmethode ist wie die Logarithmentafel ein praktisches Werkzeug geworden, welches erlaubt, Zeit und Mühe zu ersparen, ohne an Genauigkeit einzubüssen. Wenn man sonst nur einzelne Bestimmungen damit versuchte, so kann man jetzt ganze Gänge von Analysen darauf gründen. Wo eine ebenso gute Titrirmethode fehlt, gebe man unbedenklich der Wägung den Vorzug, und es sind in diesem Theile auch Wägungsanalysen mit hereingezogen.

Digitized by Google

Holzasche.

Der Pottaschensieder fragt: wie viel Pottasche bekomme ich heraus? Der Chemiker fragt: wie viel ist darin? Beide Fragen werden in verschiedener Weise beantwortet.

Zur Ermittelung des muthmaasslichen Productes an Pottasche aus einer gegebenen Holzasche wird eine nicht zu kleine Menge Holzasche, 10 bis 20 g, kochend heiss ausgezogen, bis das abfliessende Wasser kaum mehr alkalisch reagirt. Ein Eindampfungsversuch in einer gewogenen Porzellan- oder Platinschale und Erhitzen bis zum Glühen gibt das ganze Gewicht der unreinen Pottasche. Man löst wieder in Wasser auf, verdünnt zu 300 cbcm, nimmt 100 cbcm heraus, setzt rothe Lackmustinctur hinzu und bestimmt das kohlensaure Kali mit einer Normalsäure in bekannter Art. Da der Auszug der rohen Holzasche häufig sehr stark gefärbt ist, so ist das vorgenommene Erhitzen bis zum Glühen auch hierfür dienlich gewesen, indem dadurch die Farbstoffe zerstört wurden. Eine braun gefärbte Lösung von kohlensaurem Kali kann man nur mittelst Betupfens von Lackmuspapier austitriren.

Die eigentliche Analyse der Holzasche ist eine sehr complicirte und schwierige Arbeit; es lassen sich jedoch eine Menge von Stoffen daraus mit grosser Schärfe maassanalytisch bestimmen. Zunächst ist zu bemerken, dass sich kohlensaures Kali und kohlensaurer Kalk durch Ausziehen mit Wasser nicht trennen lassen. Ein Theil Kalk geht mit in Lösung, und ein Theil Kali bleibt bei dem Kalke als unlösliches Doppelsalz zurück. Es ist deshalb zu einer wirklichen Analyse durch die Behandlung mit Wasser nicht viel gewonnen.

Die Bestimmung des ganzen Gehaltes an kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalke kann in folgender Art geschehen. Man wäge eine bestimmte Menge Asche, etwa 5 g ab, bringe sie in eine Kochflasche und lasse Normalsalzsäure hinzu, bis diese entschieden im Ueberschusse ist. Man koche bis zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure und filtrire. Das Auswaschen mit heissem Wasser wird bis zum Aufhören der Reaction auf blaues Lackmuspapier fortgesetzt. Im Filtrat bestimmt man den Ueberschuss der Normalsalzsäure durch Normalkali. Man erhält so die ganze Alkalität der Holzasche.

Aus der eben neutralisirten Flüssigkeit fälle man den Kalk durch kohlensaures Natron unter Kochen, filtrire, wasche aus, und bestimme den kohlensauren Kalk durch Normalsalzsäure und Kali in bekannter Weise. Indem man die Cubikcentimeter Säure für den kohlensauren Kalk von jenen der ganzen Alkalität abzieht, erhält man die dem kohlensauren Kali entsprechende Menge Normalsäure.

(2 g Cigarrenasche sättigten im Ganzen 23·95 cbcm Normalsalzsäure. Der gefällte kohlensaure Kalk sättigte allein 18·3 cbcm; folglich das

Digitized by Google

Kali 5·65 cbcm. Es berechnen sich nun 18·3 cbcm Normalsalzsäure zu 0·915 g = 45·75 Proc. kohlensaurem Kalk; und 5·65 cbcm Normalsalzsäure zu 0·390 g = 19·52 Proc. kohlensaurem Kali.)

Eine andere Methode, das Kali und den Kalk einzeln zu bestimmen, kann in der Art ausgeführt werden, dass man das Kali als Chlorkalium darstellt und dann seinen Chlorgehalt bestimmt.

Man löse 1 bis 2 g Asche in reiner Salzsäure auf und fälle sogleich mit ätzendem und kohlensaurem Ammoniak unter Erwärmung. Man filtrire, und dampfe das Filtrat in einer Porzellan- oder besser Platinschale zur Trockne ein. Aus der Salzmasse muss man nun den Salmiak durch starkes Erhitzen vertreiben. Diese Arbeit zieht leicht Verluste nach sich, wenn die Salzmasse vor dem beginnenden Heisswerden nicht vollkommen trocken ist. Man kann auch die Schale nicht mit einer Glasplatte oder Papierscheibe bedecken, weil die auffliegenden Salztheilchen an der bereits verdichteten Flüssigkeit kleben bleiben und dann nicht mehr in die Masse kommen können. Am besten ist es, die eingetrocknete Salzmasse in einem heissen Trockenschranke oder unter der Feuersohle einer Herdplatte längere Zeit stehen zu lassen. Der Salmiak wird durch genügendes Erhitzen verflüchtigt, was man daran erkennt, dass keine weissen Dämpfe mehr aufsteigen.

Es bleibt Chlorkalium übrig, welches in destillirtem Wasser gelöst mit Zehntelsilberlösung ausgemessen wird. In dem Chlorkalium ist aber auch der ganze Kochsalzgehalt der Asche enthalten. Man zieht deshalb von den auf das Chlorkalium verbrauchten Cubikcentimetern der Zehntelsilberlösung diejenige Menge Silberlösung ab, welche bei der Bestimmung des ursprünglichen Chlorgehalts der Asche verbraucht worden ist. Den Rest berechnet man auf Kali.

Das Chlor wird aus dem wässerigen Auszuge der Asche nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure durch Zehntelsilberlösung und chromsaures Kali bestimmt (S. 354).

(1 g Cigarrenasche erforderte 10·2 cbcm $^1/_{10}$-Silberlösung = 0·05963 g = 5·96 Proc. Kochsalz.)

Die Schwefelsäure wird nach der Restmethode mit Chlorbaryum bestimmt (S. 129) oder gewichtsanalytisch.

(Das Filtrat von 1 g Cigarrenasche erhielt 10 cbcm Normalchlorbaryumlösung, dann wurde mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt, und der ausgesüsste Niederschlag mit Normalsalpetersäure gemessen. Er entsprach 9·4 cbcm derselben; der auf schwefelsaures Kali zu berechnende Rest ist also 10 — 9·4 = 0·6 cbcm N. Salpetersäure = 0·052266 g = 5·2266 Proc. schwefelsaures Kali.)

Eisenoxyd kann durch eine besondere Aufschliessung in Salzsäure, Reduction mit Zink, und Bestimmen mit Chamäleon oder doppelt chromsaurem Kali erhalten werden. Die Bestimmung der Phosphorsäure

Digitized by Google

macht besondere Schwierigkeiten. Gewöhnlich erhält man sie in zwei Portionen.

Man löst eine grössere Menge der Asche, 5 bis 10 g, in Salpetersäure warm auf, setzt salpetersauren Baryt zu, um alle Schwefelsäure zu fällen, filtrirt und versetzt mit essigsaurem Natron. Es fällt phosphorsaures Eisenoxyd nieder, welches man durch Filtration trennt, auswäscht, mit Zink reducirt und mit Chamäleon bestimmt. Der grössere Theil der Phosphorsäure ist als phosphorsaurer Kalk und Baryt in Essigsäure gelöst. Aus dieser Lösung kann man die Phosphorsäure, nach Pincus, mit essigsaurem Uranoxyd fällen; oder man kann mit essigsaurem Bleioxyd fällen, und das dreibasisch-phosphorsaure Bleioxyd nach dem Auswaschen glühen, und nach Gewicht bestimmen.

Ausgelaugte Holzasche.

Die ausgelaugte Holzasche wird als ein Düngemittel für Wiesen vielfach angewendet. Sie enthält viel kohlensauren Kalk, dann phosphorsauren Kalk und etwas Kali. Letzteres rührt von dem nicht zersetzten Antheile eines Doppelsalzes von kohlensaurem Kali her. Die Bestimmung des Kalis oder der Phosphorsäure, welche den eigentlichen Düngwerth abgeben, würde hier unsere Arbeit sein.

Zunächst muss eine richtige Probe gezogen werden, damit man den Mittelwerth des ganzen Vorrathes erhalte. Die gröberen Theile müssen zerklopft, und aus dem gröblichen Pulver diejenige Menge genommen werden, welche zur Analyse bestimmt wird. Sehr feines Pulver ist nicht absolut nothwendig, da sich die bezüglichen Stoffe leicht in Säuren lösen.

Kohlensaurer Kalk und kohlensaures Kali werden im Ganzen, wie bei der Asche, durch Normalsalzsäure bestimmt, indem man in einer überschüssigen aber gemessenen Menge dieser Säure löst, dann filtrirt und auswäscht; und im Filtrate den Ueberschuss der Säure mit Normalkali bestimmt.

Aus der Flüssigkeit fällt man den Kalk vollständig mit kohlensaurem Natron, wäscht aus und bestimmt ihn ebenfalls mit Normalsalzsäure, oder man fällt mit oxalsaurem Ammoniak und bestimmt mit Chamäleon. Durch Abzug erhält man das kohlensaure Kali. Eine andere Kaliverbindung als die kohlensaure kann in der ausgewaschenen Asche nicht vorhanden sein.

Das Kali kann man direct bestimmen, wenn man die ausgelaugte Asche in reiner Salzsäure löst, wobei man nur einen kleinen Ueberschuss

Digitized by Google

anwendet, dann mit kohlensaurem Ammoniak den Kalk und das Eisenoxyd fällt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eindampft und glüht. Es bleibt Chlorkalium zurück. Kochsalz kann in diesem Falle nicht vorhanden sein. Das Chlorkalium bestimmt man mit Zehntelsilberlösung und chromsaurem Kali.

Das Kali kann man auch als Weinstein bestimmen. Man löst die Holzasche in möglichst wenig Salpetersäure, und fällt sogleich kochend mit kohlensaurem Natron ebenfalls ohne grossen Ueberschuss, bis rothes Lackmuspapier eben gebläuet wird. Man filtrirt, sättigt das überschüssige kohlensaure Natron mit Weinsäure, setzt doppelt weinsaures Natron zu und dampft zur Trockenheit ab, wie S. 154 beschrieben wurde. Die trockene Salzmasse zieht man mit kaltgesättigter Weinsteinlösung aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht saurer ist, als die Weinsteinlösung selbst. Den ausgewaschenen Weinstein titrirt man mit Normalkali oder Natron.

Die Phosphorsäure bestimmt man, wie bei der rohen Asche soeben gezeigt wurde.

1 g ausgelaugte Holzasche wurde in Salzsäure gelöst, mit reinem und kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne eingedampft und zur Vertreibung des Salmiaks geglüht. Die Salzmasse in Wasser gelöst und mit Zehntelsilberlösung titrirt, erforderte 10·1 cbcm Zehntelsilberlösung. Berechnet man dieses auf kohlensaures Kali, indem man mit 0·006911 multiplicirt, so ergeben sich 0·0698 g = 6·98 Proc. kohlensaures Kali.

1 g derselben ausgelaugten Holzasche mit Salzsäure zur Trockne gebracht, gelöst, filtrirt und mit Zehntelsilberlösung gemessen, erforderte davon 108 cbcm.

Ziehen wir die dem Chlorkalium entsprechenden 10·1 cbcm Zehntelsilberlösung von der Gesammtsumme der 108 cbcm ab, so bleiben 97·9 cbcm Zehntelsilberlösung als dem Chlorkalcium resp. kohlensaurem Kalk entsprechend. Diese mit 0·0050 multiplicirt geben 0·4895 g gleich 48·95 Proc. kohlensauren Kalkes.

Pottasche.

Kohlensaures Kali.

Wenn es sich ausschliesslich um den Gehalt an kohlensaurem Kali handelt, so genügt das bereits (S. 101) beschriebene Verfahren. Man wägt $^1/_{10}$ At. = 6·911 g Pottasche ab, löst in heissem Wasser auf und

Digitized by Google

filtrirt in eine Porzellanschale oder Kochflasche, indem man aussüsst, bis die ablaufenden Tropfen rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Man bringt die Flüssigkeit bis zum Kochen, setzt Lackmustinctur hinzu und misst das kohlensaure Alkali mit einer Normalsäure. In der Technik wird dazu gewöhnlich Schwefelsäure verwendet. Ich ziehe Salzsäure vor, weil man, da diese sich auch auf Erden anwenden lässt, nur eine Flüssigkeit nothwendig hat. Es gibt hierbei zwei Verfahrungsarten. Entweder überschreitet man den Sättigungspunkt um eine ansehnliche Grösse, indem man die Säure bis zur nächsten ganzen Zehnerzahl der Cubikcentimeter auslaufen lässt, und dann nach völliger Austreibung der Kohlensäure mit Normalkali bis zum Eintreten der blauen Farbe zurückgeht; oder man setzt die Normalsäure nur so lange zu, bis ein einfallender Tropfen der Säure seine Stelle nicht mehr durch eine hellere Farbennüance kenntlich macht. Dies ist die verbesserte Gay-Lussac'sche Methode; sie gibt für die Techniker hinreichend genaue Resultate.

Eine dritte Methode besteht darin, dass man die Pottasche durch Kochen mit Kalkhydrat kausticirt, die Flüssigkeit in einem 300 cbcm-Glase absetzen lässt und 100 cbcm davon mit Normalsäure ausmisst. Da die Flüssigkeit noch Kalk auflöst, so hat man für jede 100 cbcm 4·5 cbcm Normalsäure in Abzug zu bringen. Die Entscheidung des Endes ist wegen Abwesenheit der Kohlensäure viel bestimmter, dagegen wird die grössere Mühe des Kausticirens und die Korrection wegen des gelösten Kalkes der Methode keinen Eingang verschaffen.

Die hauptsächlichsten im Handel vorkommenden Pottaschesorten werden gewonnen

1) aus Holzasche,
2) aus schwefelsaurem Kali nach dem Leblanc'schen Prozess,
3) aus Schlempekohle,
4) aus Schafwollschweiss (*Oesypus*).

Da in den meisten Fällen nur das Gehalt an kohlensaurem Kali in Betracht kommt, alle diese Pottaschen neben kohlensaurem Kali auch kohlensaures Natron, Chlorkalium und schwefelsaures Kali enthalten, so kann weder eine Messung mit Normalsäure, noch eine Bestimmung des Kaligehaltes allein genügen. Es wird mit einer gewissen Willkürlichkeit angenommen, dass Schwefelsäure und Chlor an das Kali gebunden seien. Hierauf gründet sich die von Dr. Grüneberg angegebene und von Fabrikanten und Handelschemikern jetzt allgemein angenommene Werthbestimmung der Pottaschesorten.

Nachdem 10 g der zu untersuchenden Pottasche in einem dichten Metallpfännchen (auch Porzellan oder Platina) so weit erhitzt worden sind, dass eine aufgelegte Glasplatte nicht mehr beschlagen wurde, gewinnt man auf der Wage die Menge der Feuchtigkeit. Man löst in heissem Wasser, filtrirt mit Auswaschen in einem 500 cbcm-Kolben und bestimmt die unlöslichen Bestandtheile auf dem vorher tarirten Filter.

Digitized by Google

1) 50 cbcm dieser Lösung werden mit Normalsalzsäure gemessen und der gefundene Alkaligehalt auf kohlensaures Kali berechnet.

2) 50 cbcm werden mit Salpetersäure neutralisirt und das Chlor mit $^1/_{10}$ Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmt.

3) 100 cbcm werden nach Ansäuren mit Salzsäure mit Chlorbaryum heiss gefällt und der schwefelsaure Baryt auf schwefelsaures Kali berechnet.

4) 50 cbcm der Lösung werden in einem 100 cbcm Kolben mit Salzsäure angesäuert, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist. Nach dem Erkalten wird zur Marke angefüllt und filtrirt[1]), 20 cbcm davon dienen zur Bestimmung des Kaligehaltes mit Platinchlorid. Das gefundene Chlorplatinkalium wird auf kohlensaures Kali berechnet.

Das in 2) und 3) ermittelte schwefelsaure Kali und Chlorkalium wird auf kohlensaures Kali umgerechnet und von dem in 4) gefundenen abgezogen. Der Rest gibt den wirklichen Gehalt an kohlensaurem Kali. Zieht man den Rest von dem in 1) durch Titriren gefundenen kohlensauren Kali ab, und rechnet den Rest auf kohlensaures Natron um, so erhält man den Gehalt an diesem Salze.

Als Beispiel möge eine Pottasche aus der Fabrik von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Deutz dienen, welche nach dem Leblanc'schen Prozess dargestellt ist.

10 g wurden bei 120° C. getrocknet. Gewichtsverlust 0·087 g = 0·87 Proc. Feuchtigkeit.

Nach dem Lösen in heissem Wasser wurden die unlöslichen Stoffe auf dem getrockneten Filter zu 0·023 g = 0·23 Proc. bestimmt.

Die Lösung wurde auf 500 cbcm gebracht.

1) 50 cbcm davon (= 1 g Substanz) erforderten 13·9 cbcm Normalsalzsäure × 0·06911 = 0·9606 g = 96·06 Proc. kohlensauren Kalis.

2) 50 cbcm mit 13·9 cbcm Normalsalpetersäure und mit einigen Tropfen neutralen chromsauren Kalis versetzt erforderten 3·2 cbcm $^1/_{10}$ Silberlösung. 3·2 × 0·007457 = 0·0238 g = 2·38 Proc. Chlorkalium.

3) 100 cbcm (= 2 g Substanz) mit Salzsäure und Chlorbaryum gefällt gaben 0·019 g schwefelsauren Baryt. 0·019 × 0·747 = 0·0142 g = 0·71 Proc. schwefelsauren Kalis.

4) 20 cbcm der nach 4 oben behandelten Lösung, entsprechend 0·20 g Substanz, gaben 0·683 g Chlorplatinkalium. Diese mit 0·2832 multiplicirt geben 0·19342 g = 96·71 Proc. kohlensauren Kalis.

---

[1]) Ich würde vorziehen die 50 cbcm mit nassem kohlensaurem Baryt und Kohlensäure zu digeriren, dann in dem 100 cbcm-Kolben zu filtriren und bis an die Marke anzufüllen. Jeder Ueberschuss von Baryt ist dann von selbst vermieden (vergl. S. 129).

Digitized by Google

2·38 g Chlorkalium	= 2·38 × 0·9268 =	2·20	kohlens. Kali
0·71 „ schwefelsaures Kali	= 0·71 × 0·7934 =	0·56	„ „
	Summe	2·76	kohlens. Kali.

Gesammtkaligehalt aus der Platinbestimmung 4) = 96·71 kohlens. Kali
ab für Chlorkalium und schwefelsaures Kali . = 2·76

Wirklicher Gehalt an kohlensaurem Kali = 93·95.

Gesammtalkaligehalt aus 1) . . . . . = 96·06
ab das wirklich vorhandene kohlensaure Kali = 93·95

Rest 2·11,

und dieses mit dem Factor 0·766 g auf kohlensaures Natron berechnet gibt
kohlensaures Natron . . . . . 1·61

Die Resultate zusammengestellt sind:

93·95	Proc.	CO_2KO
1·61	„	CO_2NaO
2·38	„	ClK
0·70	„	SO_3KO
0·87	„	Feuchtigkeit
0·23	„	Unlösliches
0·26	„	Analysenverlust
100		

Die konstanten Factoren mögen hier zur Bequemlichkeit zusammengestellt werden:

Schwefelsaurer Baryt	× 0·7477 =	schwefelsaurem Kali
Chlorplatinkalium	× 0·2832 =	kohlensaurem Kali
Chlorkalium	× 0·9268 =	„ „
Schwefelsaures Kali	× 0·7934 =	„ „
Kohlensaures Kali	× 0·7669 =	kohlensaurem Natron.

Schlempekohle (Rübenasche).

Die Schlempekohle ist der Glührückstand der aus den Melassebrennereien hervorgehenden Melassenschlempe. Schlechter Syrup aus der Rübenzuckerfabrikation, den man Melasse nennt, wird auf Alkohol vergohren. Was nach der Destillation des Alkohols übrig bleibt, ist die Schlempe der Melasse. Sie enthält neben indifferenten organischen Stoffen eine beträchtliche Menge Alkalisalze mit organischen und Mineral-

Digitized by Google

säuren. Die Schlempe wird in Flammöfen abgedampft und geglüht, wodurch eine schwarze oder schwarzgraue Masse entsteht, welche wegen ihres kohlenartigen Aussehens den Namen Schlempekohle erhalten hat. Es ist Handelssitte die Schlempekohle nach Pottascheprocenten zu kaufen, und zwar wird die Pottasche in der Schlempekohle gerade so hoch bezahlt, wie gereinigte Pottasche. Dies ist dadurch erklärlich, dass noch andere nutzbare Salze darin enthalten sind, welche durch ihre Gewinnung den höheren Preis reichlich decken. Aus der heissen Lösung werden der Reihe nach zuerst schwefelsaures Kali, dann Chlorkalium, darauf wasserleere Soda, zuletzt das kohlensaure Kali gewonnen. Es ist dies auch der Grund, warum diese Salze auch so in der Analyse aufgestellt werden, wie sie sich bei der Verarbeitung ergeben, weil den Fabrikanten nicht die Frage interessirt, welche Salze in einem Gemenge von 3 Säuren und 2 Alkalien vorhanden sind, sondern vielmehr jene, welche Salze er daraus gewinnen kann, und das sind die eben genannten. Die Analyse geschieht ganz nach den im vorigen Artikel entwickelten Regeln. Es folge hier eine ganze Analyse mit dem Unterschiede, dass das Kali als Weinstein und nicht als Platinsalz bestimmt wurde.

Es wurden 100 g einer Schlempekohle genau abgewogen und mit destillirtem Wasser erwärmt und dann auf ein Filtrum gebracht, dessen Trichter auf einer Literflasche stand. Es wurde mit heissem destillirtem Wasser ausgewaschen bis die Literflasche gefüllt war. So waren 1000 cbcm Lösung enthalten, von denen 100 cbcm = 10 g roher Rübenasche waren. Die Flüssigkeit reagirte alkalisch bis zu Ende, und es ist nicht möglich, die Rübenasche durch Wasser ganz zu erschöpfen, weil in der Kohle das schwer lösliche Doppelsalz von kohlensaurem Kali und Kalk enthalten ist, was sich nur sehr langsam zersetzt. Die Auswaschung mit dem zehnfachen Gewichte Wasser muss für alle praktischen Zwecke als genügend erscheinen.

1) 100 cbcm (= 10 g Substanz) der Lösung wurden zur Trockne verdampft, stark erhitzt und dann mit der Schale, nachdem sie in einer Glocke mit Chlorkalcium erkaltet war, gewogen.

Schale mit Salzen	83·889 g
Schale allein	76·160 „
Inhalt der Schale	7·729 g

oder 77·29 Procent lösliche Salze und 22·71 Procent unlösliche und Feuchtigkeit.

2) 100 cbcm der Lösung wurden mit Normalsalzsäure und Lackmus auf roth titrirt und 78·4 cbcm Normalsalzsäure verbraucht.

3) 100 cbcm der Lösung wurden mit Salzsäure übersättigt, mit Chlorbaryum gefällt, und der schwefelsaure Baryt geglüht und gewogen. Er wog 0·6865 g.

Digitized by Google

4) 10 cbcm (= 1 g Substanz) der Lösung wurden mit Salpetersäure beinahe neutralisirt, dann chromsaures Kali zugesetzt und mit Zehntelsilberlösung das Chlor ausgemessen. Es wurden 34·52 cbcm davon verbraucht.

5) 100 cbcm der Lösung wurden zum Kochen erhitzt, und durch hineingestreute Weinsteinsäure gerade gesättigt. Die Weinsteinsäure war in gleicher Menge auf den beiden Wagschalen vertheilt, so dass die Wage vor dem Versuche im Gleichgewicht stand. Die Sättigung geschah aus der einen Wagschale. Als die Sättigung eingetreten war, wurde aus der anderen Wagschale so viel Weinsteinsäure weggenommen, dass die Wage wieder ins Gleichgewicht kam, und diese Weinsteinsäure zu der gesättigten Flüssigkeit gesetzt, gelöst und das Ganze zur Trockne gebracht. Die erkaltete Salzmasse wurde in gesättigter Weinsteinlösung aufgeweicht, auf ein Filtrum gebracht und so lange mit Weinsteinlösung ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauerer war, als die reine Weinsteinlösung, nämlich bis 10 cbcm des Filtrates von 6 Tropfen Normalkali gebläuet wurden. Der Niederschlag wurde in eine Porzellanschale gebracht, Lackmus zugesetzt und mit Normalkali gesättigt. Es wurden 78·2 cbcm Normalkali verbraucht. Diese entsprechen 78·2 × 0·06911 = 5·404 g = 54·04 Proc. kohlensauren Kalis, einschliesslich des ganzen Kaligehaltes.

Aus diesen Thatsachen lässt sich die Zusammensetzung der löslichen Bestandtheile in folgender Art berechnen.

Aus 3) gehen die 0·6865 g schwefelsaurer Baryt mit dem Factor 0·7477 in 0·5133 = 5·133 Proc. schwefelsauren Kalis über.

Aus 4) gehen die 34·52 cbcm $^1/_{10}$ Ag mit der Atomzahl des Chlorkaliums (× 0·007457) in 0·25721 g = 25·721 Proc. Chlorkalium über. In 5 haben wir die ganze Summe des kohlensauren Kalis zu 54·04 Proc. gefunden; davon gehen aber ab das schwefelsaure Kali, mit dem Factor 0·7934 in 4·0725 Proc. kohlensauren Kalis umgerechnet, und das Chlorkalium mit dem Factor 0·9268 ebenfalls, und zwar in 23·837 Proc. kohlensauren Kalis. Beide zusammen machen 27·9095 Proc. und von 54·04 abgezogen lassen sie 26·1305 Proc. CO_2KO.

In Nro. 2 fanden wir die ganze Alkalität:

= 78·4 × 0·06911 = 5·4182 g = 54·182 Proc. CO_2KO,

davon ziehen wir die 26·1305 wirkliches kohlensaures Kali aus 4) ab, so bleiben 28·0517 Proc. kohlensaures Kali, welche mit dem Factor 0·7669 in 21·503 Proc. kohlensauren Natrons übergehen.

Digitized by Google

Wir haben also erhalten:

26·1305	kohlensaures Kali,
21·5030	kohlensaures Natron,
5·1330	schwefelsaures Kali,
25·7210	Chlorkalium,
22·7100	Unlösliches und Feuchtigkeit aus 1).
101·1975.	

Es ist im vorliegenden Falle das Kali durch doppelt weinsaures Natron bestimmt worden. Die meisten chemischen Fabriken und technischen Chemiker haben dagegen der Platinmethode den Vorzug gegeben. Dass aber auch hier grosse Abweichungen vorkommen, beweist die Aeusserung des Stassfurter Chemikers Krause [1]), dass Handelschemiker in Englang stets 2 bis 3 Proc., und ein „guter Chemiker" in Belgien circa 10 Proc. Chlorkalium und schwefelsaures Kali weniger finden, als in Wirklichkeit darin sind. Das liesse sich auch ohne Platin fertig bringen. Das Auswaschen des Chlorplatinkaliums mit starkem Weingeist schliesst die Unsicherheit ein, dass Reste von schwefelsauren Salzen, oder von Baryt- und Magnesiasalzen zurückbleiben.

Soda.

Die Sodaanalyse hat von der Maassanalyse die grösste Hülfe erhalten, indem man fast alle zu stellenden Fragen durch diese Methode schnell und sicher lösen kann.

Einige Fragen interessiren in gleicher Art den Fabrikanten und Konsumenten, andere mehr den Fabrikanten allein.

Die bedeutendste Frage ist immer der Gehalt an kohlensaurem Natron. Gewöhnlich kommt es nicht darauf an, den Gehalt an Aetznatron zu bestimmen, da bei den Anwendungen der Soda zur Seifenbereitung, zum Darstellen von Natronsalzen mit anderen Säuren der Gehalt an Aetznatron in Wirkung ganz gleich der des kohlensauren Natrons ist.

Die reine alkalimetrische Bestimmung geschieht in den Fabriken fast allgemein durch Normalschwefelsäure, die man auf eine titrirte Lösung von reinem kohlensauren Natron stellt (S. 83). Ich würde auch hier die Normalsalzsäure vorziehen.

Die zu prüfende Soda wird zu 5·3 g abgewogen, wo dann jeder Cubikcentimeter Normalsäure 1 Proc. reines kohlensaures Natron anzeigt. Besitzt man gute in fünftel Cubikcentimeter getheilte Büretten, so wägt man auch 2·65 g Soda ab, und jeder Cubikcentimeter Normalsäure ist dann gleich 2 Proc. kohlensauren Natrons.

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 14, 184, Anmerkung.

Digitized by Google

In den Sodafabriken, wo man es nur mit Natron zu thun hat, wendet man gewöhnlich empirische Flüssigkeiten an, nämlich 10 g. wasserleeres kohlensaures Natron im Liter und eine darauf gestellte Schwefelsäure, von welcher also 100 cbcm = 1 g kohlensaures Natron sind. Man löst 5 g der zu prüfenden Soda zu 500 cbcm und nimmt daraus 100 cbcm zur Prüfung.

Da in den Sodafabriken die täglichen Analysen von einem gewöhnlichen Arbeiter ausgeführt werden, so ist die im ersten Theile beschriebene Methode der Alkalimetrie, erst mit Säure etwas zu übersättigen, die Kohlensäure weg zu kochen und dann mit Aetzkali rückwärts den Ueberschuss der Säure zu bestimmen, weniger beliebt. Es erlangen jedoch diese Arbeiter, die durch keine Spekulationen abgezogen werden, auch bei der ersten Methode, durch Uebung eine solche Sicherheit im Erkennen, dass ihre Analysen genügend genau sind. Als Indicator kann man nur geröthete Lackmuslösung empfehlen, da Kochenille bei dem häufigen Gehalte der Soda an Thonerde störende Farbenwechsel veranlasst.

Handelt es sich darum, den Gehalt an ätzendem Alkali zu bestimmen, so bedient man sich der Seite 103 beschriebenen Methode.

Man löst die Soda in viel warmem destillirten Wasser, fällt mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum und filtrirt, oder man fällt kochend in der 300 cbcm Flasche, füllt bis an die Marke an, lässt erkalten und absetzen und giesst 100 cbcm klar davon ab, oder zieht sie mit der Pipette heraus. Das Filtrat alkalimetrisch mit Normalsäure gemessen gibt den Gehalt an Aetznatron, welches auf Natronhydrat nach Nr. 3 der Tafeln berechnet wird. Der Niederschlag von kohlensaurem Baryt entspricht dem kohlensauren Natron und kann auch mit Normalsalzsäure bestimmt werden. Gewöhnlich aber bestimmt man den ganzen Alkaligehalt in einer Operation und dann das Aetznatron nach der eben beschriebenen Methode. Man ziehe die Cubikcentimeter Normalsäure für das Aetznatron von den Cubikcentimetern der ganzen Alkalität ab, ehe man auf kohlensaures Natron berechnet.

In den Sodafabriken wird jetzt auch viele kaustische Soda dargestellt. Sie bieten dem Seifensieder den Vortheil, dass er durch eine blose Lösung ohne Kalk sich eine Seifensiederlauge bereiten kann. Sie wird in gleicher Weise, wie eben beschrieben wurde, analysirt. Man zersetzt in warmer verdünnter Lösung mit Chlorbaryum, filtrirt, oder lässt warm absetzen, und titrirt gebrochene Mengen der Flüssigkeit mit Normalsalzsäure. Die klare Flüssigkeit gibt den Gehalt an ätzendem Natron. Man berechnet nach Nro. 3 der Tabellen.

Eine gleich grosse Menge kaustischer Soda ohne Chlorbaryumzusatz mit Normalsalzsäure gemessen, gibt den ganzen Gehalt an reinem und kohlensaurem Natron. Zieht man die dem Natronhydrat entsprechenden Cubikcentimeter Normalsäure vom Ganzen ab, so bleibt die dem kohlensauren Natron entsprechende Menge übrig. Da die Seifensieder den Preis ihrer Alkalien auf den Preis der Soda beziehen, so wird das Natron-

Digitized by Google

hydrat auch häufig nach Nr. 4 der Tabellen auf kohlensaures Natron berechnet. Da nun 40 Natronhydrat gleichwerthig mit 53 kohlensaurem Natron sind, so würde ein reines Hydrat oder 100 Hydrat gleich 132·5 kohlensaurem Natron sein, und es könnte leicht vorkommen, dass eine kaustische Soda mehr wie 100 Proc. kohlensaures Natron vorstellte, was, so sonderbar es auch klingt, doch begreiflich ist. Gewöhnlich ist dafür gesorgt, dass der Seifensieder sich darüber kein Kopfzerbrechen zu machen hat, wie ein Körper mehr als 100 Proc. Substanz enthalten könne. Soll die kaustische Soda auf Natronhydrat berechnet werden, so hat man im System 4 *g* abzuwägen; soll sie dagegen auf kohlensaures Natron berechnet werden, so müssen 5·3 *g* abgewogen werden, wenn die Cubikcentimeter der Normalsäure Procente vorstellen sollen. Das Natronhydrat lässt sich wegen seiner dichten oft schmierigen Form nicht zu einem bestimmten Gewicht abwägen; man muss deshalb ein ganzes Stück nehmen und sein Gewicht bestimmen. Eine Analyse dieser Art ist folgende:

Ein Stück Natronhydrat wog 13·980 *g*. Es wurde gelöst und zu 500 cbcm verdünnt. Davon 100 cbcm genommen $= \frac{13{\cdot}980}{5}$ $= 2{\cdot}796$ *g* erforderten 62·8 cbcm Normalsalzsäure.

Ferner 100 cbcm mit Chlorbaryum kochend gefällt und heiss unter Glasbedeckung filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis rothes Lackmuspapier nicht mehr gebläuet wurde, erforderte 60·2 cbcm $= 2{\cdot}408\,g$ oder $\frac{100 \times 2{\cdot}408}{2{\cdot}796} = 86{\cdot}124$ Proc. Natronhydrat. Das kohlensaure Natron entspricht 62·8 weniger 60·2 $= 2{\cdot}6$ cbcm Normalsäure $= 2{\cdot}6 \times 0{\cdot}053 = 0{\cdot}1378$ *g* oder 4·928 Proc.

Es sind nur noch zwei Beimischungen der Soda zu besprechen, deren Bestimmung mehr den Fabrikanten interessirt, damit er aus den veränderten Verfahrungsarten auf die Wirksamkeit seiner Methode schliessen könne. Diese Substanzen sind Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron.

Die Gegenwart des Schwefelnatriums erkennt man an dem Geruch nach Schwefelwasserstoff bei Uebersättigung mit Schwefel- oder Salzsäure, auch durch Betupfen eines mit frischer Lösung von Nitroprussidnatrium getränkten Papieres. Dieses Salz gibt mit alkalischen Schwefelmetallen eine nach der Koncentration blaue, violette oder pfirsichblüthrothe Färbung. Zur Bestimmung des Schwefelnatriums kann man sich auch dieses Körpers bedienen. Man stellt sich eine ammoniakalische Zinklösung (Zehntel-Normal) dar, und lässt davon in die Sodalösung fliessen, indem man ab und zu einen Tropfen der Lösung durch ein Filtrirpapier auf ein untergelegtes mit Nitroprussidnatrium getränktes zweites Papier durch-

Digitized by Google

dringen lässt. Sobald jede Färbung aufhört, ist das Schwefelnatrium gefällt.

Ob zugleich unterschwefligsaures Natron vorhanden sei, erkennt man daran, dass eine mit Zinkvitriol gefällte Sodalösung im Filtrate nach Zusatz von Stärkelösung durch Jodlösung nicht sogleich blau gefärbt wird, sondern die Jodlösung eine Zeit lang ohne Veränderung aufnimmt. Durch die Zinkvitriollösung werden kohlensaures Natron, Aetznatron und Schwefelnatrium vollkommen zu kohlensaurem Zinkoxyd, Zinoxydkydrat und Schwefelzink gefällt, das unterschwefligsaure Natron wird nicht zersetzt oder das unterschwefligsaure Zinkoxyd wenigstens nicht gefällt. Die Bestimmung der unterschwefligen Säure geschieht mit Zehntel-Jodlösung nach dem Seite 268 beschriebenen Verfahren.

Es dürften sich auch Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron beide durch Jodlösung bestimmen lassen. Wenn man die Sodalösung im verdünnten Zustande mit reiner Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, Stärkelösung zusetzt und nun mit Zehntel-Jodlösung die blaue Reaction der Jodstärke hervorruft, so hat man zugleich Schwefelwasserstoff und unterschweflige Säure bestimmt. Fällt man nun eine zweite gleiche Portion Soda mit Zinkvitriol und filtrirt, so bestimmt man im Filtrat mit Jodlösung nur die unterschweflige Säure. Indem man die Zahl der Cubikcentimeter der letzten Messung von jener ersten abzieht, bleibt die Menge Jodlösung übrig, die auf Schwefelnatrium zu berechnen ist. Man vermeidet dadurch die Anwendung des Nitroprussidnatriums und eine Tüpfeloperation.

Alle Sodasorten enthalten etwas unzersetztes Kochsalz und Glaubersalz.

Den Chlorgehalt bestimmt man in einer kleinen Menge Soda durch Neutralisiren mit reiner Salpetersäure, Wegkochen der Gase und Ausmessen des Chlors durch Zehntel-Silberlösung und chromsaures Kali. Wägt man 0·585 g Soda ab, so sind die Cubikcentimeter der Zehntel-Silberlösung Procente von Kochsalz.

Um der Neutralität der zu prüfenden Lösung sicher zu sein, kann man mit Zinkvitriol oder Bittersalz fällen, wo dann alle alkalischen Eigenschaften in den Niederschlag übergehen. Im Filtrat bestimmt man dann das Chlor.

Um bei allen diesen Filtrationen nicht auswaschen zu müssen, filtrirt man aus der 300 cbcm Flasche nur 100 cbcm ab, und nimmt dann die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter dreimal.

Die Schwefelsäure bestimmt man nach der Seite 129 beschriebenen Methode.

Digitized by Google

Rohe Soda oder Schmelze.

Da die richtige Leitung des Schmelzprocesses im Sodaofen die wichtigste Arbeit des Sodafabrikanten ist, so hat er ein grosses Interesse, sich von der Güte des ersten Rohproductes zu überzeugen. Es müssen deshalb alle Schmelzen auf ihren Gehalt untersucht werden. Man pulverisirt die Schmelzen ganz fein und wägt davon eine entsprechende Menge ab, bringt sie in eine Literflasche und füllt bis zur Marke mit kaltem destillirtem Wasser an. Die Flasche wird unter öfterem Umschütteln 8 bis 10 Stunden stehen und dann der Niederschlag absetzen gelassen. Aus der Literflasche giesst man eine gemessene Menge der Lösung ab und titrirt ihren Alkaligehalt durch Normalsalzsäure. Eine andere Menge der klaren Flüssigkeit giesst man in eine geräumige Flasche ab, versetzt sie mit Essigsäure zu einem kleinen Ueberschusse, setzt Stärkelösung zu und bestimmt den Schwefelwasserstoffgehalt durch Zehntel-Jodlösung. Man berechnet auf Einfach-Schwefelnatrium, NaS = 39, und es entspricht also 1 cbcm Zehntel-Jodlösung einem Gehalte von 0·0039 g Schwefelnatrium. Der Schwefelgehalt der rohen Soda kann nach Lestelle (Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. 66, 172) auch mit Silber bestimmt werden. Man löse die gewogene Soda in Wasser auf, setze Ammoniak hinzu, und fälle das Schwefelnatrium mit tropfenweise zugesetzter ammoniakalischer Silberlösung. Durch Erwärmung wird die Klärung der Flüssigkeit befördert. Die Silberlösung ist am besten zehntel mit 17 g salpetersaurem Silberoxyd im Liter. Die genügende Menge Ammoniak setzt man der Flüssigkeit zuletzt zu. Gegen Ende der Fällung werden kleine Mengen abfiltrirt, bis beim Zusatze weiterer Silberlösung keine Trübung und Färbung mehr entsteht. Der Einwurf, dass auch schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze auf die Silberlösung wirken, ist von Fresenius (dessen Zeitschrift f. anal. Chem. 2, 94) beseitigt worden, indem schwefligsaure Salze gar nicht wirkten, unterschwefligsaure höchst unbedeutend. Ueberhaupt findet diese Einwirkung nur in saurer Lösung, aber nicht in ammoniakalischer statt.

Gewöhnlich werden nur diese beiden Bestandtheile bestimmt. Das trockne kohlensaure Natron beträgt in guten Schmelzen 33 bis 36 Proc. Da die unterschweflige Säure nur durch Oxydation von Schwefelnatrium entsteht, so ist bei dieser ersten Untersuchung davon wenig oder nichts vorhanden.

Wenn man 10·6 g (nämlich zweimal 5·3 g Schmelzepulver abwägt, und aus der Literflasche $^1/_2$ Liter zur Bestimmung des kohlensauren Natrons abgiesst, so ist darin der Gehalt von 5·3 g Schmelze enthalten und jeder Cubikcentimeter Normalsäure ist gleich 1 Proc. reinen kohlensauren Natrons. Zieht man aber nur 250 cbcm Lösung heraus, so ist darin der Gehalt von 2·65 g Schmelze und jeder Cubikcentimeter

Digitized by Google

Normalsäure stellt 2 Proc. kohlensaures Natron vor. Dieselben Bedingungen kann man auch durch andere Mengen Pulver und andere Messflaschen erreichen, ohne dass sich das Resultat ändert.

In einer gut geführten Sodafabrik sollen die Normalflüssigkeiten von dem Principal oder dem Chemiker des Etablissements selbst angefertigt und beim Gebrauche ganz dem Zutritt der gewöhnlichen Arbeiter entzogen sein. Die Normalschwefelsäure oder Salzsäure kann in grossen Ballons oder in zylindrischen Flaschen aufbewahrt werden, und direct durch einen Heber in die Ab- und Zuflussbürette gelangen. Die Bürette selbst ist oben durch eine im Kork sitzende dünne Glasröhre geschlossen, die mit einer Kautschukröhre mit dem Luftraume des Ballons im Zusammenhange steht. Der Ballon ist am besten in einem verschlossenen Schranke enthalten, wodurch er zugleich den Einwirkungen der Menschen und der Wärme entzogen ist. Die Röhren gehen durch passende Oeffnungen in dem Boden oder den Seiten des Schrankes. Die Mündung der Vorrathsflasche ist in einer Weise geschlossen, dass sie ohne sichtbare Verletzung nicht geöffnet werden kann.

In dieser Art kann sich der Vorsteher des Geschäftes die Sicherheit verschaffen, dass bis zu seinem freiwilligen Zutreten in der Mischung der Maassflüssigkeiten nichts geändert werden kann. In jedem Falle ist diese Ueberzeugung sehr angenehm, und wer davon freiwillig absieht, muss sich die Folgen selbst beimessen.

Analyse der Sodarohlauge aus dem Klärselkessel vom 6. August 1858 der Fabrik Rhenania bei Aachen.

Die Rohlauge war mir vom Herrn Generaldirector Dr. Hasenclever übersandt worden.

1) Specifisches Gewicht bei 14° R. 1·252.
2) 10 cbcm Rohlauge in einer Platinschale eingedampft und bis zum schwachen Glühen erhitzt, hinterliessen 3·11 g = 31·1 Proc; 1 Liter enthält also 311 g festen Rückstand.
3) Der eingedampfte Rückstand von 2) mit Normal-Salzsäure gemessen erforderte 56·2 cbcm. In dieser Menge ist das Schwefelnatrium mit einbegriffen.
4) 10 cbcm Rohlauge mit Essigsäure neutralisirt und mit Zehntel-Jodlösung gemessen, erforderten davon 6·82 cbcm.
5) 10 cbcm Rohlauge mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, das Filtrat mit Stärke und Zehntel-Jodlösung gemessen, erforderten 2·44 cbcm davon.
6) 10 cbcm Rohlauge mit Essigsäure beinahe gesättigt, dann mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung gemessen, erforderten davon 11·4 cbcm.
7) 10 cbcm Rohlauge mit Salzsäure gesättigt, dazu 13 cbcm Normalchlorbaryumlösung, und dann das Ganze mit kohlensaurem Ammo-

Digitized by Google

niak gefällt, filtrirt und ausgewaschen. Der kohlensaure Baryt war gleich 12·6 cbcm Normalsalzsäure.

Aus diesen Daten, welche sämmtlich, bis auf die zur Kontrole dienende Bestimmung der Summe der Bestandtheile, durch maassanalytische Operationen erhalten, berechnet sich die Zusammensetzung der Rohlauge in der folgenden Art.

Aus 5) 2 Atome wasserleeres unterschwefligsaures Natron wiegen 158. 1 cbcm Zehntel-Jodlösung ist also = 0·0158 g unterschwefligsaurem Natron. Die in 5) gefundenen 2·44 cbcm sind also gleich 0·0386 g unterschwefligsaurem Natron.

Aus 4) Die 2·44 cbcm Zehntel-Jodlösung aus 5) von den in 4) gefundenen 6·82 cbcm abgezogen, lassen 4·38 Jodlösung, als dem Schwefelnatrium entsprechend. Das Atomgewicht des Schwefelnatriums ist 39, also 1 cbcm Zehntel-Jodlösung = 0·0039 g Schwefelnatrium. 4·38 cbcm Jodlösung sind also = 0·0171 g Schwefelnatrium.

Aus 3) Die 4·38 cbcm Zehntel-Jodlösung aus 4) sind 0·438 cbcm Normal. Diese von 56·2 cbcm aus 3) abgezogen, lassen 55·76 cbcm Normalsalzsäure als dem kohlensauren Natron entsprechend übrig. Diese mit 0·053 (Nr. 4 der Tafeln) multiplicirt, geben 2·9553 g kohlensaures Natron.

Aus 6) 11·4 cbcm Zehntel-Silberlösung sind gleich 0·00585 × 11·4 = 0·0667 g Kochsalz.

Aus 7) 13 weniger 12·6 lassen 0·4 cbcm Normalchlorbaryumlösung als dem wasserleeren schwefelsaurem Natron entsprechend. 0·4 × 0·071 geben 0·0284 g schwefelsaures Natron.

Wir haben also gefunden:

Kohlensaures Natron . . .	2·9553 g
Kochsalz	0·0667 „
Schwefelsaures Natron . .	0·0284 „
Unterschwefligsaures Natron .	0·0386 „
Schwefelnatrium	0·0171 „
	3·1061 g

Die Eindampfung gab 3·11 g.

1 Liter enthält die 100fache Menge der obigen Zahlen. Berechnet man die Bestandtheile auf Procente der trocknen Salzmasse, so hat man:

Kohlensaures Natron . . .	94·952 Proc.
Kochsalz	2·145 „
Schwefelsaures Natron . . .	0·913 „
Unterschwefligsaures Natron	1·241 „
Schwefelnatrium	0·550 „
Analysenverlust	0·199 „
	100·000 Proc.

Digitized by Google

Man ersieht aus dieser Analyse, dass die erste Rohlauge schon fast 95 Proc. reines kohlensaures Natron enthält, und die gewöhnlichen Verunreinigungen, Kochsalz und Glaubersalz, in sehr kleinen Mengen vorkommen. Die Rohlauge enthielt eine kleine Menge Aetznatron, welches aber bei der ersten Eindampfung zur Trockne in kohlensaures Natron übergegangen war.

Sodamutterlauge.

Wenn die erste Lauge der Schmelze eingekocht wird, so scheidet sich das kohlensaure Natron mit 1 At. Wasser aus und dieses wird aus den Pfannen herausgekrückt. Die Pfanne wird mit neuer Schmelzelösung nachgefüllt und dieser Process mehrere Monate durchgeführt. Es häuft sich dadurch in derselben das ätzende Natron und das Schwefelnatrium an, während durch die grosse Anziehung des Aetznatrons zum Wasser nur sehr wenig kohlensaures Natron gelöst bleibt. Die Mutterlauge nimmt eine dunkel braunrothe Farbe an und sie enthält wesentlich Aetznatron, ein Ueberschwefelnatrium, von welchem die Farbe herrührt, und eine Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium; ausserdem noch Kochsalz und Glaubersalz. Diese Rohlauge wird zur Darstellung eines unreinen Aetznatrons, sogenannte kaustische Soda, verwendet, indem man sie mit einer entsprechenden Menge von salpetersaurem Natron einkocht und schmelzt, wodurch das Schwefelnatrium zu schwefelsaurem Natron umgesetzt wird. Es ist dadurch die braunrothe Farbe grösstentheils zerstört und nur das Eisenoxyd färbt das rohe Salz schwach gelb. Ob man vorher das Eisen durch Verdünnen mit Wasser und doppeltkohlensaures Natron, oder durch Sättigen mit Kohlensäure in den Brenngasen der Koke ausscheiden wolle, in welchem Falle die Darstellung kaustischer Soda nicht stattfindet, oder ob man nachher das Eisen durch Lösen und Eindampfen entfernen wolle, hängt von den Ansichten der Fabrikanten ab.

Eine solche Sodamutterlauge von einem zweimonatlichen Betriebe hatte das specifische Gewicht 1·468.

10 cbcm dieser Mutterlauge wurden zu 500 cbcm verdünnt und davon jedesmal 50 cbcm zur Bestimmung der einzelnen Stoffe verwendet.

1) 50 cbcm = 1 cbcm der natürlichen Lauge mit ausgekochtem Wasser verdünnt, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Jodlösung gemessen, erforderten 1·89 cbcm Zehntel-Jodlösung. Nach Abzug von 0·914 cbcm (aus 3) für unterschwefligsaures Natron) bleiben 0·976 cbcm

Digitized by Google

$^1/_2$ Jodlösung = 0·0038064 g Schwefelnatrium in 1 cbcm; also im Liter 3·8064 g.

2) 50 cbcm der verdünnten Flüssigkeit mit Normalsalzsäure zersetzt, erforderten 13·8 cbcm davon. Es gehen ab 0·0976 cbcm, weil das Schwefelnatrium ebenfalls alkalisch reagirt, und weil 0·976 cbcm Zehntel-Jodlösung = 0·0976 Normal sind. Es bleiben also 13·702 cbcm Normalsalzsäure als das Maass des Aetznatrons. Berechnen wir dies als Hydrat (NaO + Aq. = 40), so entsprechen diese 13·702 cbcm 0·54808 g Natronhydrat, oder 548·08 g Natronhydrat in 1 Liter.

3) 50 cbcm mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, dann filtrirt und das Filtrat mit Zehntel-Jodlösung titrirt, um das unterschwefligsaure Natron zu bestimmen, erforderten 0·914 cbcm Zehntel-Jodlösung. Das wasserleere unterschwefligsaure Natron wiegt 79, und da 2 At. dieses Salzes auf 1 At. Jod kommen (S. 244), so entspricht 1 cbcm Zehntel-Jodlösung 0·0158 g wasserleerem unterschwefligsaurem Natron; also obige 0·914 cbcm = 0·0144412 g unterschwefligsaurem Natron oder 14·4412 g dieses Salzes im Liter.

4) 10 cbcm der ursprünglichen Lauge wurden mit Natronsalpeter geschmolzen, in Wasser gelöst und ein Theil des ätzenden Natrons mit Salzsäure gesättigt, wodurch das Eisenoxyd vollkommen herausfiel. Dieses wurde durch ein Filtrum abgeschieden, in Salzsäure gelöst und nach Reduction mit Zink durch Chamäleon bestimmt. Es wurden 1·6 cbcm Chamäleon verbraucht, von welchem 40 cbcm = 1 g Eisendoppelsalz waren. Demnach ist 1·6 cbcm Chamäleon = $\frac{1·6}{40}$ = 0·04 g Eisensalz = 0·0057 g metallischen Eisens = 0·00896 g Einfach-Schwefeleisen in 10 cbcm Rohlauge, also in 1 Liter 0·896 g Schwefeleisen.

5) Die stark verdünnte Lauge gab mit Chlorbaryum eine kaum bemerkbare Trübung, sie enthielt also nur unmerkliche Spuren von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron, welche nach bekannten Methoden, so wie auch das Kochsalz bestimmt werden können.

Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodaresten.

Die ausgelaugten Reste der Sodaschmelze enthalten ungefähr 80 Proc. von dem bei der Sodafabrikation verwendeten Schwefel in Gestalt eines basischen Kalciumsulfurets. Sie häufen sich in ungeheuren Massen an,

Digitized by Google

da für jede Tonne fabricirter Soda ungefähr anderthalb Tonnen trockner Reste entstehen. Durch ihre Ausdünstung von Schwefelwasserstoffgas verderben sie die umgebende Luft, und die von Regenwasser ausgelaugten löslichen Schwefelverbindungen verderben die Brunnen, Bäche und Flüsse. Ausserdem nehmen sie einen ungeheuren Raum ein, welcher nutzlos verloren geht. Sowohl um den darin enthaltenen Schwefel als den verlorenen Platz wieder zu gewinnen, hat man vielfache Versuche angestellt und dieselben haben zu einem praktischen Resultate geführt.

Die an der Luft aufgehäuften Sodareste gehen in langsame Oxydation mit Erwärmung über und es bildet sich unterschwefligsaurer Kalk und lösliches Schwefelkalcium. Wegen der grossen in den Resten enthaltenen Menge Kalkes kann man nicht unmittelbar mit Säuren darauf wirken, sondern man muss einen Auszug machen, aus welchem der Schwefel gefällt wird. Unterschwefligsaurer Kalk durch überschüssige Salzsäure zersetzt zerfällt nicht, wie das entsprechende Natronsalz, in Schwefel und schweflige Säure, sondern es scheidet sich nur wenig Schwefel und schwefligsaure Säure aus, während sich trithionsaurer Kalk (CrO, S_3O_5) bildet; beim Kochen aber zerfällt dieser in schwefelsauren Kalk, Schwefel und schweflige Säure, nach der Gleichung:

$$CaO, S_3O_5 = CaO, SO_3 + S + SO_2.$$

Da sich nun gleichzeitig aus dem Schwefelkalcium, welches als Doppeltschwefelkalcium angenommen werden kann, Schwefelwasserstoff entwickelt, so tritt die Ausscheidung des Schwefels ein, indem sich schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser umsetzen:

$$SO_2 + 2SH = 3S + 2HO.$$

Es müssen sich also, wenn kein Schwefelwasserstoff und schweflige Säure gasförmig entweichen sollen, gleichzeitig 2 At. Schwefelwasserstoff und 1 At. schweflige Säure entwickeln. Hier fängt nun die Hülfe der Titrirmethode an. Es muss die langsame Oxydation der Sodareste so lange fortgesetzt werden, bis sich eine genügende Menge unterschwefligsaurer Kalk gebildet hat, um dieser Bedingung zu genügen. Lässt man die Oxydation weiter gehen, so vermindert sich wieder die Schwefelausbeute, indem sich zuviel unterschwefligsaurer Kalk, schwefligsaurer Kalk, welcher nicht ausgezogen werden kann, und auch Gyps bildet. Es ist also nothwendig, einen Probeauszug zu machen und an diesem titrimetrisch diese Bedingungen und die Menge der zuzusetzenden Salzsäure zu ermitteln.

Der Auszug der oxydirten Sodareste enthält 1) ein Polysulfuret von Kalcium, 2) Schwefelwasserstoff-Schwefelkalcium und 3) unterschwefligsauren Kalk. Zuerst muss nun die unterschweflige Säure bestimmt werden.

1) Man fällt einen gemessenen Theil der Lösung mit essigsaurem Zinkoxyd, um Schwefelkalcium und Schwefelwasserstoff zu beseitigen, filtrirt, und misst mit $^1/_{10}$ Jodlösung.

Digitized by Google

2) Ein anderer gleicher Theil der Flüssigkeit wird mit Stärkelösung (ohne Zinkchlorid bereitet, also mit Chlornatrium, oder ohne dieses frisch bereitet) versetzt und mit $^1/_{10}$ Jodlösung auf blau titrirt. In dieser Zahl ist unterschweflige Säure, Schwefelkalcium und Schwefelwasserstoff enthalten.

Die beiden ersten Körper bleiben bei dieser Zersetzung neutral, dagegen der Schwefelwasserstoff erzeugt mit der Jodlösung eine äquivalente Menge Jodwasserstoff. Die Flüssigkeit wird also sauer; und dies ist auch der Beweis, dass Schwefelwasserstoff vorhanden ist. Um die freie Säure zu messen, wird die blaue Farbe der Jodstärke mit einigen Tropfen unterschwefligsauren Natrons eben weggenommen, Lackmus zugesetzt und dann mit $^1/_{10}$ Aetznatron auf Blau titrirt. Die Menge des Natrons ist das Aequivalent des vorhandenen Schwefelwasserstoffs; die in 1) verbrauchte Menge Jodlösung ist das Aequivalent der unterschwefligen Säure; die in 2) verbrauchte Menge Jodlösung weniger die in 1) und weniger der Natronlösung gibt den Kalk im Schwefelkalcium. Das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalcium gebraucht nur 1 At. Säure zur Zersetzung, um 2 At. Schwefelwasserstoff zu entwickeln, und der unterschwefligsaure Kalk braucht ebenfalls nur 1 At. Säure. Da sich nun 1 At. schweflige Säure (SO_2) mit 2 At. Schwefelwasserstoff (2 SH) genau in 3 S + 2 HO zersetzt, so hat die Lauge die richtige Mischung, wenn die Jodmenge in 1) ein Drittel von der Jodmenge in 2) beträgt; denn unterschwefligsaurer Kalk gibt zuletzt 1 At. Schwefel + 1 At. schweflige Säure, und 1 At. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalcium gibt 2 At. Schwefelwasserstoff; also gerade hinreichend, um 1 At. schweflige Säure zu zersetzen.

Schwefelwasserstoff-Schwefelkalcium erfordert aber 2 At. Jodlösung ($CaS_x + SH + 2J = CaJ + JH + S_x$), es beträgt also die Jodmenge in der zweiten Titrirung das Dreifache von der ersten, weil die unterschweflige Säure mit darin gemessen ist.

Die zu verwendende Menge Salzsäure hängt aber von dem unterschwefligsauren Kalk und dem Schwefelkalcium ab, wird also geringer, wenn viel Schwefelwasserstoff vorhanden ist, weil dieser schon frei wird, wenn das Schwefelkalcium zersetzt ist. Praktisch hat sich herausgestellt, dass man zur vollständigen Zersetzung der Flüssigkeit weniger Salzsäure gebraucht, als die Theorie erfordert, welches mit der oben erwähnten Zersetzung des unterschwefligsauren Kalkes zusammenhängt, wobei etwas schwefelsaurer Kalk gebildet wird. Der Mindergebrauch von Salzsäure wird aber dann durch einen Verlust von Schwefel ausgeglichen. Da der Schwefel bei 111° C. schmilzt, so wird seine Vereinigung in einem geschlossenen Kessel bewirkt, in welchem die Temperatur des Wassers etwas über 111° C. steigen kann. Zuletzt wird er, da er zu unterst liegt, durch eine Oeffnung im tiefsten Punkte des Kessels in Kübel abgelassen, worin er erstarrt.

Digitized by Google

Unterschwefligsaures Natron aus Sodaresten.

Es schliesst sich diese Untersuchung unmittelbar an das Vorhergehende an. Die langsame Oxydation der Sodareste, wobei sich unterschwefligsaurer Kalk bildet, wird weiter fortgesetzt, weil man keinen Schwefelwasserstoff gebraucht. Die Probeauszüge der Massen werden mit essigsaurem Zinkoxyd gefällt, filtrirt und dann mit $^1/_{10}$ Jodlösung die unterschweflige Säure gemessen. Je mehr Jodlösung man gebraucht, desto mehr Product hat man zu erwarten; es wird also die Oxydation fortgesetzt, so lange man bei dem erwähnten Titrirverfahren eine Zunahme der Jodlösung für gleiche Mengen gleich starker Lösung bemerkt. Der schliessliche wässerige Auszug wird kochend mit kohlensaurem Natron gefällt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Gaswasser.

Das Gaswasser ist eine ammoniakalische stinkende Flüssigkeit von wenig Farbe. Sie enthält als wesentlichen Bestandtheil Ammoniak, worauf sich ihre Verwerthbarkeit gründet, sodann etwas Schwefelammonium, Salmiak und unterschwefligsaures Ammoniak, Cyan- und Rhodanammonium.

Das Ammoniak ist nicht in freiem Zustande, sondern im gebundenen vorhanden, und selbst das flüchtige ist grösstentheils als Bicarbonat darin enthalten.

Um den ganzen Ammoniakgehalt zu finden, kann man die Destillation oder die Silbermethode anwenden. Zur Destillation kann man sich des Apparates Fig. 122 bedienen. Eine wirkliche Ammoniakbestimmung zeigt das Verfahren am deutlichsten.

75 cbcm eines stark gelblichen Gaswassers wurden in einer passenden Kochflasche in dem Apparate mit etwas Kalkmilch vermischt und der Destillation unterworfen. Das Ende der Kühlröhre war durch eine Kautschukröhre mit einem knieförmig gebogenen Glasrohre versehen, welches die Destillate bis nahe an den Boden der Vorlageflasche führte, welches etwas destillirtes Wasser enthielt. Die einzelnen fractionirten Destillate wurden mit Lackmustinctur versetzt und mit Normaloxalsäure roth titrirt.

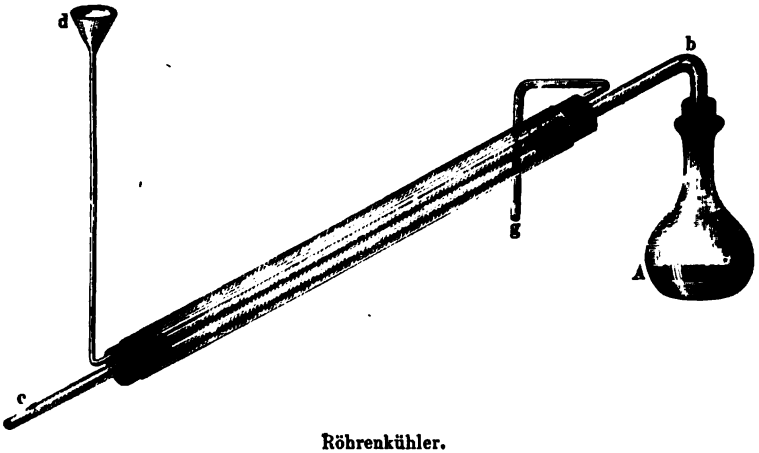
Digitized by Google

Es wurden verbraucht für das

erste	Destillat	von	0	bis	26	cbcm	=	26	cbcm Normaloxalsäure
zweite	„	„	26	„	27·5	„	=	1·5	„ „
dritte	„	„	27·5	„	27·6	„	=	0·1	„ „
vierte	„	„	27·6	„	27·61	„	=	0·01	„ „

Das fünfte Destillat wurde durch den ersten Tropfen Oxalsäure roth, folglich war die Austreibung des Ammoniaks beendigt. Da aber mit

Fig. 122.



Röhrenkühler.

blauer Lackmustinctur gearbeitet wurde, so mussten die sämmtlichen vereinigten Flüssigkeiten, welche 27·61 cbcm Normaloxalsäure erhalten hatten, mit Normalkali wieder blau gemacht werden. Dazu wurden 0·2 cbcm Normalkali verbraucht, folglich ist das Maass des Ammoniaks, welches durch die vollständige Zersetzung des Gaswassers erhalten wurde, gleich 27·41 cbcm; und diese sind gleich 27·41 mal 0·017 = 0·46597 g.

100 cbcm würden demnach 0·621 g und das Liter Gaswasser 6·21 g Ammoniak enthalten.

Da das Gaswasser nur nach Maass angegeben wird, so war es nicht nothwendig, sein specifisches Gewicht zu bestimmen.

Die Silbermethode wird in der folgenden Art ausgeführt.

Man destillirt 100 cbcm Gaswasser mit Kalkmilch und fängt das Destillat in Salzsäure auf, die jedenfalls am Ende noch vorwalten muss, dampft zur Trockne ohne Verlust ein und erhitzt bis zu 110 bis 120° C. Man löst in destillirtem Wasser, filtrirt in eine 100 oder 200 cbcm Flasche, füllt bis zur Marke an, vermischt durch Schütteln und nimmt mit der Pipette einen beliebigen Theil heraus, den man mit chromsaurem Kali und Silber auf seinen Chlorgehalt prüft oder, da der Kalk Schwefel, Cyan, Rhodan und Kohlensäure zurückhält, kann man den trocknen Salmiak einfach wägen.

Digitized by Google

Die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile, die mehr ein wissenschaftliches Interesse befriedigt, kann in folgender Weise geschehen.

1) Unterschweflige Säure. Man schüttelt eine gemessene Menge mit Bleiweiss, um Schwefelwasserstoff zu binden, filtrirt und misst mit $^1/_{10}$ Jodlösung und Stärke aus.

2) Schwefelammonium. Eine andere Menge versetzt man mit Essigsäure und Stärke und misst mit $^1/_{10}$ Jod. Nro. 1 von 2 abgezogen gibt das Schwefelammonium. Es kann auch diese Trennung durch essigsaures Zinkoxyd geschehen.

3) Kohlensäure. Man versetzt mit Ammoniak, wegen des Bicarbonats, setzt Chlorbaryum oder Chlorstrontium zu, erhitzt bis zum klaren Absetzen, filtrirt, und bestimmt die kohlensaure Erde mit Normal-Salzsäure und Kali.

4) Schwefelsäure. Mit Salzsäure übersättigt und kochend mit Chlorbaryum gefällt gibt es schwefelsauren Baryt, der nach Gewicht bestimmt wird.

5) Salzsäure. Gemessene Mengen werden mit reinem kohlensaurem Natron und Salpeter eingedampft und durch Glühen in Platin die organischen Körper zerstört. Der Rest wird im Wasser aufgenommen, filtrirt und nach annähernder Sättigung des kohlensauren Alkalis mit $^1/_{10}$ Silberlösung in bekannter Weise ausgemessen. Verschiedene Gaswässer enthalten die grösste Menge des Ammoniaks als Salmiak.

Das Schwefelammonium bestimmt man durch Fällen mit einer alkalischen Zehntel-Zinklösung, bis Nitroprussidnatriumpapier nicht mehr pfirsichblüthroth gefärbt wird.

Das unterschwefligsaure Ammoniak bestimmt man dadurch, dass man das Schwefelammonium mit schwefelsaurem Zinkoxyd fällt, dann filtrirt, und im Filtrat mit Stärkelösung und Jodlösung die unterschweflige Säure bestimmt (S. 268). Der Titer der Jodlösung kann auf reines unterschwefligsaures Natron mit Stärkelösung genommen werden.

Kalkstein.

In praktischer Beziehung handelt es sich meistens um den Gehalt an Thon und jenen Bestandtheilen, welche beim Brennen den Kalk hydraulisch machen. Die einfachste Methode, die Summe aller fremden Bestandtheile zu finden, besteht in einer Kohlensäurebestimmung nach

Digitized by Google

Gewicht in Apparaten, die zu diesem Zwecke später beschrieben werden. 22 Kohlensäure entsprechen 50 kohlensaurem Kalk und der Rest ist eben die Summe von fremden Stoffen. Wägt man 2·273 g Substanz ab, so geben die Centigramme Kohlensäure die Procente an kohlensaurem Kalk, weil 2·273 g kohlensaurer Kalk 1·00 g CO_2 enthalten.

Ob der Kalkstein einen hydraulischen Kalk geben werde, kann durch die Analyse allein nicht festgestellt werden, sondern dazu gehört wirkliches Brennen und Mörtelbereitung. Soll ein Phosphorsäuregehalt gesucht werden, so löst man eine grössere Menge (15 bis 20 g) in Salzsäure, setzt etwas Eisenchlorid zu, und fällt mit Ammoniak. Die Phosphorsäure ist jedenfalls im Niederschlag enthalten, aus dem sie durch Molybdänmethode bestimmt werden kann. Wenn der Kalkstein dolomitischer Natur ist oder Spatheisen enthält, so passt obige Methode nicht und man muss die gewöhnliche Gewichtsanalyse anwenden.

Dolomit.

Gewichtsanalytisch: Kohlensäure mit Salzsäure und Erwärmen austreiben; im Filtrat mit Ammoniak Eisenoxyd fällen; darnach Kalk mit oxalsaurem Ammoniak; darnach Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak. Apparate zur Kohlensäurebestimmung werden später beschrieben.

Baryt, Strontian, Kalk.

Aus löslichen Salzen werden alle drei durch kohlensaures und reines Ammoniak und längeres Erwärmen gefällt.

Baryt wird von einem der beiden anderen, oder von beiden durch einfach chromsaures Kali in etwas ammoniakalischer Lösung bei ansehnlicher Verdünnung gefällt und als chromsaurer Baryt mit Eisendoppelsalz und Chamäleon bestimmt oder gewogen. Im Filtrat wird Strontian (oder Kalk) mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und alkalimetrisch bestimmt, oder auch nach gelindem Glühen unmittelbar gewogen. Sind alle drei Erden vorhanden, so kann man ihre Lösung mit einer Mischung von 1 Theil schwefelsaurem und 2 Theile kohlensaurem Kali kochen, wodurch aller Baryt als schwefelsaurer, dagegen aller Strontian und Kalk als kohlensaure gefällt werden. Der Niederschlag wird ausgewaschen und in Salzsäure gelöst, wobei schwefelsaurer Baryt (Gewichtsbestimmung) zurück-

Digitized by Google

bleibt und Strontian und Kalk in Lösung gehen. Es hat also in allen Fällen die getrennte Bestimmung des Baryts keine Schwierigkeit und es bleiben nur die beiden anderen zu trennen. Nach der älteren Methode von Stromeyer werden die salpetersauren Salze beider durch ätherhaltigen Weingeist getrennt, wobei der salpetersaure Kalk in Lösung geht, der salpetersaure Strontian aber zurückbleibt. Diese Trennung ist sehr umständlich und nicht ganz zuverlässig. Beide Basen können mit oxalsaurem Ammoniak aus neutraler oder etwas ammoniakalischer Lösung heiss gefällt werden. Der oxalsaure Strontian ist nicht ganz so unlöslich als der oxalsaure Kalk. Bei überschüssigem oxalsaurem Kali ist letzterer so gut wie unlöslich in Wasser. Der oxalsaure Strontian wird aber selbst bei Gegenwart von überschüssigem oxalsaurem Kali von kohlensaurem Kali vollständig zersetzt und als kohlensaurer Strontian ausgeschieden, während der oxalsaure Kalk nur bei Abwesenheit von oxalsaurem Kali und auch dann nur unvollständig zersetzt wird. Es kommt also darauf an ein Mischungsverhältniss für das kohlensaure und oxalsaure Kali zu finden, welches die Kalkverbindung gar nicht, die Strontianverbindung dagegen vollständig zersetzt. Dieser Bedingung entspricht schon ein Gemenge von gleichen Aequivalenten kohlensauren und neutralen oxalsauren Kalis, oder noch besser von 4 Aeq. oxalsaurem und 5 Aeq. kohlensaurem Kali. Man stellt dasselbe in folgender Weise dar. Gleiche Theile krystallisirte Oxalsäure und kohlensaures Kali werden in heissem Wasser gelöst, wobei fast neutrales oxalsaures Kali entsteht, indem man die Kohlensäure durch Kochen austreibt. Man fügt nun noch $1^1/_2$ mal soviel kohlensaures Kali hinzu, als bei der ersten Operation genommen wurde. Auf diese Thatsachen hat Fleischer eine Trennungs- und Bestimmungsmethode von Strontian und Kalk gegründet, die einem wirklichen Bedürfniss Genüge leistet. Das Gemenge beider Erden in neutraler Lösung wird mit einem bedeutenden Ueberschusse der obigen Flüssigkeit kochend gefällt, wodurch der Strontian als kohlensaurer, der Kalk als oxalsaurer niederfällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, der kohlensaure Strontian in verdünnter Essigsäure gelöst und von dem ungelöst bleibenden oxalsauren Kalk abfiltrirt. Letzterer kann mit Chamäleon gemessen werden, wenn aber seine Menge gross ist, leichter durch Glühen als kohlensaurer Kalk bestimmt werden. Der Strontian kann aus der essigsauren Lösung mit Schwefelsäure und Weingeist als schwefelsaurer Strontian gefällt und mit Weingeist ausgewaschen werden, was noch kürzer erscheint, als ihn mit kohlensaurem Ammonak fällen und alkalimetrisch zu bestimmen.

Digitized by Google

Natürliche Soole, gradirte Soole, Mutterlauge.

Die Untersuchung der natürlichen Soolen fällt fast mit jener der salinischen Mineralwasser zusammen. Bestimmung des specifischen Gewichtes in bekannter Weise; Summe der Bestandtheile durch Eindampfen unter Zusatz von gewogenen Mengen wasserleeren kohlensauren Natrons, Wiederauflösen in Wasser, wobei kohlensaurer Kalk, Bittererde, Eisenoxyd etc. zurückbleibt, die in bekannter Weise getrennt werden.

Im Filtrat wird die Schwefelsäure nach Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum gefällt. Das Chlor wird wegen seiner Menge nicht mit Silber bestimmt, oder in einer kleineren frisch abgewogenen Menge. Alle seltenen Bestandtheile, wie Kali, Brom, Jod, findet man nicht in der natürlichen Soole, sondern in der gradirten oder der Mutterlauge.

Bei gradirter Soole verfährt man in gleicher Weise, aber mit kleineren Mengen Substanz. Es gibt übrigens natürliche Soolen, welche gesättigt sind und viel stärker als gradirte Soolen, welche niemals von den Dornen gesättigt herunterkommen.

Die eingedickte Mutterlauge der Soolen enthält die Unreinigkeiten der Soole in grosser Menge, aber immer noch mit ansehnlichen Mengen Kochsalz vermischt. Bei der Untersuchung hat man gewöhnlich bestimmte praktische Zwecke vor Augen: die Darstellung von Brom-, Lithion- oder Magnesiasalzen.

Um das Brom zu bestimmen, destillirt man eine gewogene Menge mit Salzsäure und Braunstein und fängt das übergehende Brom in überschüssigem Ammoniak auf, wodurch es in Bromammonium übergeht. Man dampft zur Trockne ab und fällt mit titrirter Zehntel-Silberlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieses wird ausgewaschen und nach Verbrennung des Filtrums gewogen. Aus seinem Gewichte und dem bekannten Gewichte des darin enthaltenen Silbers berechnet man das Brom nach Methoden, die schon oben (S. 361) auseinander gesetzt sind.

Kochsalz.

1) **Wassergehalt.** Fein zerriebenes Kochsalz wird rasch im Platintiegel gewogen, und bei aufgesetztem Deckel so lange erhitzt, bis alles Geräusch aufgehört hat, jedoch nicht bis zum Glühen. Der Gewichtsverlust ist Wasser.

Digitized by Google

2) Schwefelsäure. Eine grössere gewogene Menge wird gelöst, filtrirt wenn erforderlich, mit Salzsäure versetzt und mit Chlorbaryum gefällt. Aus dem ausgewaschenen und geglühten Niederschlag wird auf Gyps berechnet. $SO_3, BaO \times 0{\cdot}5837 = SO_3, CaO$.

3) Kalk. Die Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelsäure und empirischer Chamäleonlösung gemessen.

4) Bittererde. Das Filtrat von 3 mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak gefällt; der ausgewaschene und geglühte Niederschlag mit 0·36 multiplicirt gibt die Bittererde.

Pfannenstein der Salinen.

Er ist ein Gemenge von Kochsalz, Glaubersalz, Gyps, Bittersalz, kohlensaurer Kalkerde und Bittererde.

Von diesen Bestandtheilen hat nur Werth das Glaubersalz und Bittersalz. Man kann beide bestimmen, wenn man die Summe der Schwefelsäure und der Bittererde in den löslichen Bestandtheilen feststellt, wobei man allerdings gegen eine Beimischung von Gyps auf der Hut sein muss.

Man wäge etwa 5 g des fein gepulverten Pfannensteins ab und erhitze gelinde in einem Platintiegel. Man erhält so den Wassergehalt der ganzen Probe.

Man nimmt eine neue Menge Pfannenstein von gleicher Grösse, löst in destillirtem Wasser warm auf, filtrirt vom zurückbleibenden kohlensauren Kalk und Bittererde ab, die auch in bekannter Weise getrennt werden, wäscht aus, und fällt aus dem Filtrate den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak. Den oxalsauren Kalk wäge man als kohlensauren oder man titrire ihn mit Chamäleon.

Im Filtrat fälle die Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak und bestimme die Bittererde als pyrophosphorsaure mit 36 Proc. MgO, oder alkalimetrisch mit Säure.

Im ferneren Filtrat fälle bei stark vorwaltender Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Man erhält die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt. Es zeigt sich nun sogleich, ob die Schwefelsäure für die Bittererde gerade hinreicht, nachdem man die kleine Menge des Kalkes bereits mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure abgezogen hat, oder ob noch schwefelsaures Natron im Gemenge vorhanden ist. In dieser Art erfährt man die technisch wichtigen Bestandtheile des Pfannensteins.

Digitized by Google

Zu einer vollständigen Analyse verfährt man in folgender Weise:

Man bestimmt erst den Wassergehalt durch Glühen in einem Platintiegel.

Eine andere Menge wird fein zerrieben in siedendem Wasser gelöst, wobei kohlensaure Kalk- und Bittererde übrig bleiben, die in bekannter Weise, durch Lösen in Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak (Eisenoxyd?), Fällen mit oxalsaurem Ammoniak und im Filtrate mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak erhalten werden.

Aus der abfiltrirten Lösung fällt man nach Zusatz von Salmiak den Kalk des Gypses durch oxalsaures Ammoniak; im Filtrat davon die Bittererde des Bittersalzes mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak.

Eine andere Menge Pfannenstein wird in heissem Wasser gelöst und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Eine kleinere Menge kocht man mit kohlensaurem Natron, filtrirt, und bestimmt das Chlor mit $^1/_{10}$-Silberlösung. Natron wird aus dem Verlust berechnet.

Kesselstein.

Es sind dies die vom Verdampfen des Wassers sich an den Kessel ansetzenden festen Stoffe. Sie enthalten keinen werthvollen Bestandtheil und man untersucht sie nur, um die nachtheiligen kennen zu lernen, wenn man sich dagegen schützen will. Unter diesen ist der gefährlichste der Gyps, welcher eigentlich das Zusammenbacken zu steinharten Massen bewirkt.

Den Gyps bestimmt man, dass man gewogene Mengen des fein gepulverten Kesselsteins mit gemessenen Mengen normalkohlensauren Kalis oder Natrons kocht. Eine Betupfung von rothem Lackmuspapier muss Bläuung hervorbringen, als Zeichen, dass eine genügende Menge kohlensauren Alkalis vorhanden ist. Im Filtrat bestimmt man den Rest des kohlensauren Kalis mit Normal-Salzsäure und die Differenz ist auf Gyps zu berechnen, und zwar auf wasserleeren. 1 cbcm Normal-Kali = 0·068 g SO_3, Ca O. Eine andere durch kohlensaures Kali ausziehbare schwefelsaure Verbindung, als Gyps, kann nicht vorhanden sein, da schwefelsaurer Strontian noch nicht in dieser Form vorgekommen ist. Die Menge des kohlensauren Kalkes bestimmt man am sichersten durch eine Kohlensäurebestimmung in einem der später zu beschreibenden Apparate.

Digitized by Google

Kali-Salpeter.

Für die directe Bestimmung der Salpetersäure gibt es bis jetzt noch keine zuverlässige und leichte Methode, indem das beschriebene Verfahren der Messung durch Eisenoxydulsalze sowohl nach unseren, als auch nach Abel und Bloxam's[1]) Versuchen nicht immer gleichbleibende Resultate gibt. Die Werthbestimmung des halbrafinirten Salpeters besteht wesentlich in der Bestimmung seiner Verunreinigungen, die in Chlor, Schwefelsäure, Kalk bestehen können.

Vorausgesetzt, dass das zu untersuchende Salz ganz in Wasser löslich sei, hat man erst seinen Gewichtsverlust durch Schmelzen im Platintiegel zu bestimmen. Man wägt 5 oder 10 g ab, und schmilzt in einem Platin- oder Silbertiegel, auch in einer Platinschale, wobei weder ein Verglimmen von organischen Stoffen, noch ein Verknistern von Kochsalz stattfinden darf.

Die geschmolzene Masse löst man in heissem destillirten Wasser und prüft sie auf ihre Neutralität. Sie muss neutral sein. Man verdünnt sie zu 500 cbcm und nimmt zu jedem Versuche 50 oder 100 cbcm, die dann gleich 1 oder 2 g Salz sind.

In einer Portion bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung; man berechnet auf Kochsalz. Wenn die Reactionen Schwefelsäure nachgewiesen haben, so bestimmt man diese gewichtsanalytisch.

Kalk fällt man mit oxalsauren Salzen und bestimmt durch Chamäleon.

Wenn Schwefelwasserstoff und kohlensaures Natron keine Niederschläge geben, auch Chlor und Schwefelsäure berücksichtigt und bestimmt sind, so können andere als salpetersaure Alkalien nicht vorhanden sein. Es ist jedoch nicht entschieden, ob salpetersaures Kali oder Natron vorhanden ist. Dies kann aber überhaupt durch eine Bestimmung der Salpetersäure nicht ermittelt werden und es muss eine Kalibestimmung eintreten.

Eine zu technischen Zwecken benutzte Bestimmung der Salpetersäure in ihren Verbindungen mit Alkalien gründet sich auf die Verwandlung der salpetersauren Verbindung in kohlensaures Alkali, welches alkalimetrisch gemessen wird. Die Verbindung muss selbst neutral sein, und falls kohlensaures Alkali vorhanden wäre, genau mit Salzsäure gesättigt werden. Das zur Trockne gebrachte und durch Erhitzen entwässerte Salz wird abgewogen (1 bis 2 g), mit gleichviel Stärke innig verrieben, und dann mit der sechsfachen Menge feingeriebenen und abgeknisterten

[1]) Quarterly Journ. of the chemical Society. Vol. IX.

Digitized by Google

Kochsalzes oder Chlorkalium vermengt. Das Ganze wird in einem Platintiegel so weit erwärmt, dass die Zersetzung eintritt und nach Wegnahme der Flamme bis zum Vollenden derselben sich überlassen. Die Masse muss in jedem Falle schwarz erscheinen, wenn man sicher sein will, dass alle Salpetersäure zerstört ist. Es wird in Wasser gelöst, filtrirt, ausgewaschen und das Filtrat mit Lackmus und Normalsalzsäure ausgemessen. Das Resultat ist meistens etwas zu schwach, weil bei der Verpuffung, auch wenn sie sehr gelind ist, Spuren von kohlensaurem Alkali verflüchtigt werden.

1 g Kalisalpeter, 1 g Stärke, 5 g Chlorkalium erforderten nachher 9·5 cbcm Normalsalzsäure = 0·9605 g Salpeter statt 1 g.

1 g Kalisalpeter, 1·5 g Stärke, 6 g Chlorkalium erforderten 9·6 cbcm Säure = 0·9707 g Kalisalpeter.

Gereinigter Salpeter.

Zur Schiesspulverfabrikation wird der Salpeter von den chemischen Fabriken im Zustande grosser Reinheit geliefert. Die äusserste Schärfe der Bestimmung geschieht nach Fresenius[1]) in folgender Weise:

1) Wasserbestimmung. Eine gewogene Menge wird gepulvert in einer Platinschale, welche in einem Sandbade sitzt, stark erhitzt, bis übergelegte Glasplatten keinen Anflug mehr zeigen. Der Gewichtsverlust gibt die Feuchtigkeit. Die Erhitzung kann bis nahe an das Schmelzen gehen.

2) Unlösliche Bestandtheile. 100 g werden in destillirtem Wasser heiss gelöst, auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, ausgewaschen und ebenfalls bei 100° gewogen.

3) Chlor. Das Filtrat von 100 g wird etwas mit reiner Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und im Dunkeln absetzen gelassen. Das gesammelte Chlorsilber wird in gewöhnlicher Weise bestimmt, oder noch feucht in Ammoniak gelöst und auf einem Uhrglase eingetrocknet gewogen. Die titrimetrische Bestimmung bei so kleinen Mengen gelingt nicht.

4) Kalk. Andere 100 g werden unter Zusatz von 1·5 g Chlorkalium in 100 cbcm Wasser heissgelöst und in etwa 500 cbcm reinen Alkohols (von etwa 96 Proc.) unter Umrühren eingegossen, der krystallinische Niederschlag auf einem gut gewaschenen Filtrum gesammelt und mit demselben Alkohol ausgewaschen. Der Weingeist wird ab-

[1]) Dessen Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 65.

Digitized by Google

destillirt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und wieder in Alkohol gegossen und dies noch einmal wiederholt. Das Filtrat ist jetzt eine weingeistige Lösung aller Kalk-, Bittererde- und Natronsalze, vorausgesetzt dass der Salpeter keine schwefelsauren Salze enthielt, was in der Regel nicht der Fall ist. Der Weingeist wird jetzt abdestillirt und mit Salzsäure die Nitrate in Chlorverbindungen verwandelt, indem man mit Salzsäure zur Trockne eindampft. Daraus wird der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und in gewöhnlicher Weise bestimmt.

5) Bittererde. Im Filtrat des Vorigen würde die Bittererde mit phosphorsaurem Ammon gefällt, wenn solche vorhanden wäre, was wohl niemals eintritt.

Natronsalpeter (Chilisalpeter).

Der nach Europa kommende Natronsalpeter ist schon einmal an Ort und Stelle rafinirt. Der natürliche Natronsalpeter ist sehr unrein und enthält oft nur einige Procente salpetersaures Natron. Er kommt gar nicht in den Welthandel. Was wir also rohen Chilisalpeter nennen, ist die in Chili und Peru einmal rafinirte Waare. Die sicherste Analyse ist auch hier auf die fremden Stoffe gerichtet. Zunächst findet eine Bestimmung der Feuchtigkeit statt, indem man eine grössere Menge (50 g) bis zum anfangenden Schmelzen in einer Porzellan- oder Platinschale erhitzt und den Gewichtsverlust bestimmt. Dieselbe Menge von 50 g nimmt man zur Analyse. Man löst in einem Stielpfännchen kochend auf und filtrirt rasch zwei gleich schwere Filtra, die ineinander gesteckt sind, unmittelbar in die 250 cbcm Flasche mit vollständigem Auswaschen, was leicht geschehen kann. Nach Abkühlung und Anfüllen bis zur Marke nimmt man mit der Vollpipette 10 cbcm = 2 g des Salzes heraus und misst das Chlor mit $^1/_{10}$-Silberlösung und chromsaurem Kali. Man nimmt mit der entsprechenden Pipette 100 cbcm heraus, fällt sie kochend mit Chlorbaryum und bestimmt die Schwefelsäure aus dem Gewicht des Barytniederschlags; fernere 100 cbcm fällt man mit oxalsaurem Ammoniak und titrirt den oxalsauren Kalk mit empirischer Chamäleonlösung; im Filtrat versucht man, ob Bittererde durch das mikrokosmische Salz gefällt wird, und bestimmt die Bittererde aus dem geglühten Niederschlag. Jod oder Jodsäure kann nur in Mutterlaugen nachgewiesen werden, die aber nicht hierhin kommen.

Beispiel: 50 g roher Natronsalpeter verloren durch anfangendes Schmelzen 0·101 g = 0·202 Proc. Feuchtigkeit; Rest auf zwei gleich schweren Filtren = 0·097 g = 0·194 Proc. Das Salz zu 250 cbcm gelöst,

Digitized by Google

davon 10 cbcm = 2 g Salz = 14·5 cbcm $^1/_{10}$ Arg. = 0·094767 g Chlornatrium = 4·738 Proc. Cl Na. 100 cbcm = 20 g Salz gaben 0·115 g schwefelsauren Baryt = 0·039441 g SO_3 = 0·1972 Proc. SO_3. 100 cbcm = 20 g Salz gaben oxalsauren Kalk = 3·9 cbcm empirischer Chamäleonlösung = 0·039 g Fe; × 0·5 = 0·0195 g CaO = 0·0975 Proc. CaO; keine Bittererde. Die 0·0975 Proc. CaO fordern 0·140 g SO_3 und bilden damit 0·2375 Proc. Gyps; von der gesammten Schwefelsäure zu 0·1972 Proc. 0·140 abgezogen, lassen 0·057 g Schwefelsäure an Natron gebunden = 0·131 Proc. schwefelsaures Natron; also erhalten:

Feuchtigkeit	0·202
Unlösliches	0·192
Chlornatrium	4·738
Gyps	0·2375
Schwefelsaures Natron	0·131
Salpetersaures Natron	94·4995
	100·0000

Die Alaune.

Die Thonerdealaune im krystallisirten Zustande bedürfen als Ganzes keiner Analyse und es fragt sich nur, ob sie Kali oder Ammoniak, oder wieviel von jedem, und ob sie Eisen als Verunreinigung enthalten.

Den Ammoniakgehalt bestimmt man nach bekannten Methoden durch Destillation und alkalimetrische Ausmessung des Destillats.

Den Kaligehalt bestimmt man dadurch, dass man eine gewogene Menge Alaun in heissem Wasser löst und mit Ammoniak fällt, bis dies eben durch rothes Lackmuspapier angezeigt wird. Man lässt absetzen, bringt auf ein Filtrum und süsst gut aus. Den Niederschlag löst man noch einmal in Salzsäure auf dem Filtrum selbst und fällt das Filtrat zum zweitenmal mit Ammoniak, wäscht gut aus, dampft beide Flüssigkeiten zur Trockne ein, glüht zum Vertreiben des schwefelsauren Ammoniaks und der freien Schwefelsäure. Der Rest ist schwefelsaures Kali, woraus man das Kali berechnet, oder auch als solches nimmt, da es in dem Alaun als Sulfat enthalten ist.

Ist die Flüssigkeit stark sauer, wie die rohe Alaunlauge, so hat man eine Bestimmung der Thonerde nothwendig, weil sich darauf die Menge des zuzusetzenden Niederschlagsmittels, schwefelsaures Kali oder Ammoniak, gründet. Die Feststellung der überschüssigen Säure hat in diesem Falle keinen Werth, da sie nach Auskrystallisirung des Alauns doch entfernt wird. Das von Erlenmeyer und Löwinstein zur Abstum-

Digitized by Google

pfung der Säure empfohlene phosphorsaure Bittererde-Ammoniak (S. 147) hat sich nicht bewährt, und man muss, abgesehen von allem Säureüberschuss, die Thonerde fällen und nach Gewicht bestimmen.

Krystallisirter Alaun kann keine freie Säure enthalten, wohl aber die in Kuchen verkäufliche schwefelsaure Thonerde und wässerige Lösungen. Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure empfiehlt Fleischer das folgende Verfahren.

Man setzt der Lösung der schwefelsauren Thonerde neutrales schwefelsaures Kali hinzu, annähernd die Hälfte ihres Gewichtes, bringt Alles in Lösung und dampft stark ein, auf 20 bis 30 cbcm, lässt erkalten, und fügt die doppelte Menge des Volums an starkem Weingeist hinzu. Nach längerem Stehen bringt man den gebildeten Alaun auf ein Filtrum, wäscht mit Weingeist aus und bestimmt im Filtrat die freie Säure mit Normalalkali oder titrirtem Barytwasser.

Knochenmehl, Phosphorit, Koprolith, Superphosphat.

Bei der Analyse der phosphorsäurehaltigen Stoffe kommt es vorzüglich auf eine rasche und sichere Bestimmung der Phosphorsäure allein an, da diese Natur- und Kunstproducte fast nur zur Düngung der Felder verwendet werden. Alle anderen Beimengungen sind unwesentlich und bewegen sich in allgemein vorkommenden Körpern, Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und Thonerde. Die beiden letzten Körper kommen vorzüglich in den natürlichen Phosphaten vor, und verwickeln die Analyse in unangenehmer Weise. In Knochen, Knochenmehl und den daraus bereiteten Präparaten ist Eisenoxyd in unbedeutender Menge und Thonerde gar nicht vorhanden. Wir beginnen deshalb die Methoden von den einfacheren zu den verwickelteren aufsteigend.

A. Knochenmehl.

Die Analyse der ganzen Knochen hat hier keine Bedeutung, weil dieselbe schon oft ausgeführt wurde und die Zusammensetzung innerhalb sehr enger Grenzen sich bewegt. Sie können auch nur im gepulverten Zustande zum Ackerbau verwerthet werden und sind in diesem Zustande schon fremden werthlosen Beimengungen ausgesetzt. Die Knochen werden durch heissen Wasserdampf leicht erweicht und in diesem Zustande verkleinert. Die Feinheit des Pulvers berührt mehr den Ackerer als den

Digitized by Google

Chemiker. Sie kann durch die Menge der durch Siebe von bestimmter Maschengrösse durchgehenden Mengen bestimmt werden.

Das Knochenmehl wird bei 100° bis 105° getrocknet, gewogen und zuerst die organische Substanz zerstört, weil bei ihrer Gegenwart alle chemischen Fällungen verändert werden. Das Weissbrennen geschieht im schief liegenden Platintiegel bei guter Hitze und unter öfterem Umrühren mit einer Stricknadel oder Glasstab. Gewichtsverlustbestimmung kann hier vorgenommen werden und gibt die Menge der organischen Substanz annähernd. Soll der Stickstoffgehalt des Knochenmehles bestimmt werden, so geschieht das durch eine Verbrennung mit Natronkalk und Ausmessung des Ammoniaks. Die gebrannte Knochenasche wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst, mit oxalsaurem Ammoniak und essigsaurem Natron der Kalk kochend gefällt, filtrirt und im Filtrate die PO_5 mit Uran titrirt oder mit Bittererdegemenge gefällt und das Pyrophosphat gewogen. Wenn man 3 g in Arbeit genommen und in die 300 cbcm Flasche filtrirt hat, so kann man mit 100 cbcm = 1 g Substanz die Analyse vornehmen.

Fig. 123.

Für essigsaure Uranlösung.

Für eine Versuchsstation passt dazu am besten die Einrichtung von Fig. 123. Man bläst durch das hangende Kautschukrohr in die Flasche, welche die Uranlösung enthält, wodurch sich die Bürette füllt. Der Stopfen auf der Bürette hat einen Längsschnitt, durch welchen die Luft aus der Bürette entweichen kann. Sobald man aufhört zu blasen wirkt die Flasche als Heber und saugt alle Flüssigkeit aus der Bürette bis an den Nullpunkt der Trübung zurück. Die durch den Kork der Bürette durchgehende Glasröhre lässt sich nämlich mit leichter Reibung auf diesen Punkt stellen.

Die Analyse ergibt folgende Thatsachen:

Feuchtigkeit, organische Substanz oder deren Stickstoffgehalt, Knochenasche und deren Phosphorsäuregehalt.

Gewichtsanalytisch kann man eine der Methoden wählen, die sogleich bei den Phosphoriten beschrieben werden.

Digitized by Google

B. Natürliche Phosphorite, von der Lahn, Sombrero, Bakerinsel, Mejillones, Estremadura etc.

Die Phosphorite sind natürliche Ausscheidungen aus Kalkgebirgen, in welchen letzteren aus den Schalen der Meeresconchylien kleine Mengen phosphorsauren Kalkes ursprünglich vorhanden sind. Sie enthalten neben phosphorsaurem Kalke noch Eisenoxyd und Thonerde, Fluor, Jod und gewöhnliche mineralische Bestandtheile. Sie sind ohne Ausnahme so hart, dass sie weder als solche, noch im gepulverten Zustande als Düngestoff verwendet werden können, sondern sie werden im fein gepulverten Zustande mit Schwefelsäure aufgeschlossen und dann als Superphosphate verwendet. Um sie aber zu diesem Zwecke zu gebrauchen, muss der Fabrikant eine genaue Kenntniss von ihrer Zusammensetzung, insbesondere von ihrem Gehalte an der an Kalk gebundenen Phosphorsäure haben. Da es sich hier gewöhnlich um bedeutende Ankäufe von Rohmaterial handelt, so wird eine sehr genaue Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes gefordert, und dazu allgemein die Gewichtsanalyse benutzt. Zunächst muss eine Durchschnittsprobe einer grösseren Partie im feingepulverten Zustande vorhanden sein, was Sache der beiden Kontrahenten ist und den Chemiker nicht berührt.

Die Analyse der Phosphorite wird durch die nie fehlende Anwesenheit von Eisenoxyd verwickelt; zugleich enthalten sie andere ganz unwesentliche Beimengungen, welche aber die Resultate der Analyse sehr leicht fehlerhaft machen. Dahin gehören Fluorkalcium, Kieselerde, Thonerde. Es kommt also darauf an, sich gleich bei der Aufschliessung solcher Wege zu bedienen, wodurch diese störenden Stoffe möglichst beseitigt, oder unschädlich gemacht werden. Kieselerde fällt leicht mit allen Niederschlägen nieder, welche in einer Flüssigkeit entstehen, die hydratische oder gelöste Kieselerde enthält. Fluorkalcium kann aus der Auflösung in Salzsäure sich an andere Niederschläge anlegen und dieselben vermehren. Was die hierbei auftretenden Verbindungen betrifft, so haben wir die Eigenschaften derselben im Auge zu behalten und zwar dass phosphorsaurer Kalk in Essigsäure löslich ist, oder aus saurer und verdünnter essigsaurer Lösung nicht gefällt wird, dass dagegen phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde in Essigsäure unlöslich, alle aber in Salpeter- oder Salzsäure löslich sind.

Zur Aufschliessung der Phosphorite kann jede der drei Mineralsäuren angewendet werden. Am vollständigsten geschieht die Aufschliessung durch Salzsäure, wobei sich alles bis auf den Quarz löst. Man hat an der durchsichtigen oft hochgelben Flüssigkeit ein sicheres Zeichen der vollständigen Lösung. Salpetersäure fordert ein sehr fein gepulvertes Mineral, mehrmaliges Abgiessen und Erneuern der Säure. Es löst sich dabei nicht alles Eisenoxyd auf, wohl aber alle Phosphorsäure, woraus

Digitized by Google

folgt, dass das Eisenoxyd zum Theil als solches und nicht als Phosphat vorhanden ist. Man kann dem übrigbleibenden Mineral nicht ansehen, ob es frei von Phosphorsäure ist, sondern bedarf dazu einer Probe, die umständlich ist. Schwefelsäure fast in jeder Verdünnnng löst durch Eindampfen den Phosphorit auf, und es bildet sich Gyps.

Man hat vorzugsweise zwei Methoden die Phosphorsäure zu bestimmen: 1) gewichtsanalytisch als pyrophosphorsaure Bittererde mit 64 Proc. Phosphorsäure oder 2) durch Titriren mit Uranlösung.

Da sich die an Kalk gebundene Phosphorsäure bei der späteren Superphosphatirung ganz anders verhält, als die an Eisenoxyd und Thonerde gebundene, so ist eine en bloc Bestimmung der Phosphorsäure ganz werthlos, wenn nicht die Menge der an Kalk gebundenen daraus erkannt werden kann. Ich bin deshalb der Ansicht, dass bei der Hauptanalyse nur die an Kalk und Bittererde gebundene Phosphorsäure bestimmt werde, und dass, wenn die an Eisenoxyd gebundene ebenfalls bestimmt werden soll, dies in einer besonderen Operation stattfinde. In diesem Sinne muss die Analyse so geführt werden, dass der Kalk und das Eisenoxyd, letzteres mit der an dasselbe gebundenen Phosphorsäure, zugleich entfernt werden.

Nach mehrfachen Abänderungen hat sich die folgende Art der Analyse als die sicherste und sehr leicht auszuführende ergeben.

1) 3 g feines Phosphoritpulver werden in einem Stielpfännchen mit gutem Ausguss in reiner Salzsäure aufgeschlossen, indem man das Gemenge bedeckt in einem leichten Kochen erhält. Dann fügt man eine etwas mehr als genügende Menge oxalsaures Ammoniak[1]) oder Kali hinzu, verdünnt etwas und lässt einige Zeit kochen, zuletzt setzt man essigsaures Natron zu, um die freie Salzsäure aufzunehmen und freie Essigsäure in die Flüssigkeit zu bringen. Dadurch wird der oxalsaure Kalk vollständig und das Eisenoxyd mit der entsprechenden Menge Phosphorsäure gefällt. Um zu erkennen, ob alles richtig gefällt ist, giesst man vorsichtig von der klar abgesetzten Flüssigkeit eine kleine Menge in ein Uhrglas und fügt einige Tropfen oxalsaures Ammoniak und reines Ammoniak hinzu. Wenn alles klar bleibt, so ist die Fällung richtig geschehen. Man giesst die Probe mit Abspritzen zurück, verdünnt etwas und filtrirt in die 300 cbcm Flasche mit vollständigem Auswaschen des Filters, füllt bis an die Marke an, vermischt und nimmt mit der Pipette 100 cbcm = 1 g Phosphorit heraus in ein Becherglas, übersättigt eben mit Ammoniak und fällt dann mit ammoniakalischer und salmiakhaltiger Lösung von Chlormagnesium[2]). Nach öfterem Umschwenken des Niederschlags

[1]) Auf 3 g reinen dreibasisch phosphorsauren Kalk würden 3·5 g oxalsaures Ammoniak genügen. Man wird also in den meisten Fällen je nach der Stärke des Phosphorits mit 2 bis $2\frac{1}{2}$ g oxalsauren Ammoniaks ausreichen.

[2]) Chlormagnesium, $ClMg, 6HO = 101{\cdot}4$. Da die Phosphorsäure 2 At. Magnesia bindet, so kommen auf 71 PO_5 203 Chlormagnesium. Enthält nun der Phosphorit

Digitized by Google

lässt man 3 bis 4 Stunden stehen, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht mit verdünntem Ammoniak aus und bestimmt das Gewicht der pyrophosphorsauren Bittererde in bekannter Weise.

Die Urantitrirung wird bei dieser nur selten vorkommenden und immer für grosse Ankäufe geltenden Analyse zweckmässig ausgeschlossen. Der in Salzsäure gelöste phosphorsaure Kalk kann allerdings bei starker Verdünnung und viel freier Essigsäure in letzterer gelöst bleiben, allein es scheidet sich leicht bei gelinder Erwärmung und ungenügender Verdünnung etwas phosphorsaurer Kalk aus, der nachher nicht mehr in essigsaure Lösung zu bringen ist. Die hier nöthige starke Verdünnung muss schon allein die Ausfällung der PO_5 vor Abscheidung des Kalkes als unzweckmässig erscheinen lassen, denn die Uranreaction mit Blutlaugensalz hat in verdünnten Lösungen eine ganz andere Bedeutung als in concentrirter. Es ist deshalb durchaus vorzuziehen, den Kalk durch eine vorgängige Operation auszuscheiden.

Wird eine Bestimmung des Eisenoxydes verlangt, so muss der Gang der Analyse etwas verändert werden. Mag das Eisenoxyd an PO_5 gebunden sein oder nicht, bei der späteren Superphosphatirung kommt es jedesmal mit ihr in Wechselwirkung, und wenn wir es durch den Gang der Analyse ausscheiden, so fällt es als neutrales Phosphat, Fe_2O_3, PO_5, heraus.

Man löst die 3 g Phosphorit in Salzsäure und filtrirt, wobei der Sand auf dem Filtrum zurückbleibt und bestimmt werden kann. Durch Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich das Eisenoxyd als ein schwach gefärbter Niederschlag aus. Dieses hat die obige konstante Zusammensetzung, wenn ein Ueberschuss von PO_5 in der Lösung war, und kann deshalb durch Bestimmung dee Eisens gefunden werden. Man löst den Niederschlag in Schwefelsäure auf, reducirt mit Zink und bestimmt das Eisen mit empirischer Chamäleonlösung; $Fe \times 1{\cdot}268 = PO_5$. Es wird hier die PO_5 durch das Eisen bestimmt, was unter der Voraussetzung zulässig ist, dass die PO_5 in der Flüssigkeit vorwalte. Aus diesem Grunde ist die Methode unter Chamäleon nicht als eine Bestimmung der PO_5 aufgestellt worden.

Im Filtrat vom phosphorsauren Eisenoxyd fällt man den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und kann nun aus dem oxalsauren Kalk, der jetzt rein ist, auch den Kalk bestimmen, sei es durch Glühen als kohlensauren, sei es unmittelbar durch Chamäleon nach S. 197.

Ich hatte in der vorigen Ausgabe die Ausfällung des Eisenoxydes durch Blutlaugensalz ohne die mit ihm verbundene PO_5 empfohlen, bin

---

33 Procent PO_5, so enthalten 2 g desselben 0·66 g PO_5; diese erfordern (71 : 203 = 0·66 : 1·89) 1·89 g Chlormagnesium oder rund 2 g, eben so viel als Phosphorit angewendet wurde. In obiger Mischung enthalten 20 cbcm gerade 2 g Chlormagnesium, wofür 25 cbcm genommen werden. Bei oft sich wiederholenden Analysen ist es vortheilhaft, solche Maximalsätze anzunehmen, um nicht überflüssig viel Substanz wegzuwerfen. Die mit Bittersalz bereitete Bittererdelösung gibt meist etwas zu viel, da sich Schwefelsäure leicht mit niederschlägt.

Digitized by Google

aber davon zurückgekommen, weil diese PO_5 dem Fabrikanten von Superphosphat ganz werthlos ist, ihm vielmehr durch das sogenannte Zurückgehen unangenehme Differenzen veranlassen kann. Wenn es nur auf den Gehalt an PO_5 ankäme, so könnte eine Analyse von Vivianit, Wawellit, Raseneisenstein etc. einen ganz gleichen Reichthum an dieser Säure nachweisen, wie ächte Phosphorite.

Es lassen sich nun noch eine Anzahl anderer Gänge ausführen, die aber in Bequemlichkeit und Sicherheit vor dem an die Spitze gestellten nichts voraus haben.

Hier einige Resultate:

Ein sehr schöner Phosphorit, von dem jedesmal 2 g abgewogen wurden, ergab:

1. mit Salzsäure aufgeschlossen, Kalk und Eisen in einem Act gefällt

$$1{\cdot}081\ g\ PO_5,\ 2\,MgO = 34{\cdot}592\ \text{Proc.}\ PO_5;$$

2. mit Schwefelsäure aufgeschlossen, erst Eisenoxyd mit Blutlaugensalz, dann im Filtrat Kalk gefällt gab

$$1{\cdot}085\ g\ PO_5,\ 2\,MgO = 34{\cdot}724\ \text{Proc.}\ PO_5;$$

3. mit Salzsäure aufgeschlossen, das Eisen mit schwefligsaurem Natron reducirt, dann der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt gab

$$1{\cdot}090\ g\ PO_5,\ 2\,MgO = 34{\cdot}88\ \text{Proc.}\ PO_5;$$

4. mit Salpetersäure aufgeschlossen, dann Eisen und Kalk zusammengefällt wie in 1. gab

$$1{\cdot}065\ g\ PO_5,\ 2\,Mg = 34{\cdot}08\ \text{Proc.}\ PO_5.$$

Wäre der phosphorsaure Kalk leichter auszuwaschen, so würde eine einfache Bestimmung so ausgeführt werden können, dass man in Salpetersäure löste, Chlorkalcium zusetzte und mit Ammoniak fällte. Man hätte dann die Ausscheidung des Kalkes umgangen. Ebenso ist das dreibasisch phosphorsaure Bleioxyd sehr schwer auszuwaschen, es würde sonst durch sein grosses Atomgewicht und durch die umgangene Ausscheidung des Kalkes sehr bequem sein.

Eine vollständige Analyse des Phosphorits kann folgende Thatsachen ergeben:

1. Feuchtigkeit als Glühverlust durch Wägen.
2. Kohlensäure als Verlust, durch verdünnte Salzsäure ausgetrieben, in einem der später zu beschreibenden Apparate.
3. Aufschliessung in Salzsäure und Bestimmung der in Salzsäure unlöslichen Stoffe (Quarz), durch Verbrennen des Filters mit dem Rückstand und Wägen.
4. Fällen der Auflösung aus 3. mit essigsaurem Natron bei starker Verdünnung und viel freier Essigsäure. Der Niederschlag durch Auswaschen gereinigt und geglüht gibt Eisenoxyd und Phosphorsäure nach der Formel PO_5, Fe_2O_3.

Digitized by Google

5. Das Filtrat aus 4. so mit oxalsaurem Ammoniak gefällt gibt den Kalkgehalt nach dem Glühen als kohlensauren Kalk.
6. Das Filtrat aus 5. würde mit Ammoniak allein die Bittererde als Doppelsalz geben, und das Filtrat davon
7. mit Magnesiamixtur gefällt die an Kalk und Bittererde gebundene Phosphorsäure.

2) Molybdänsäuremethode. — Diese wird von Fresenius[1]) lebhaft als Normalanalyse empfohlen und gibt auch sehr genaue Resultate. Dagegen ist sie sehr umständlich und dauert etwa 3 Tage. Er löst 0·5 g fein zerriebenen Phosphorit in einer kleinen Kochflasche mit etwa 8 cbcm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade auf, indem er sie 1 Stunde lang stehen lässt. Es erfolgt vollständige Auflösung bis auf einen sandigen Rest. Die gelbe Flüssigkeit verdampft er in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rest mit 2 cbcm Salzsäure, fügt nach einiger Zeit 12 cbcm Salpetersäure von 1·2 specif. Gewicht hinzu, verdünnt mit Wasser, filtrirt, verdampft das Filtrat und Waschwasser im Wasserbade fast zur Trockne, löst den Rückstand in 5 cbcm Salpetersäure und fällt in einem Becherglase mit einer genügenden Menge des sauren molybdänsauren Ammoniaks. Die Flüssigkeit bleibt 12 Stunden an einem etwa 100° warmen Orte stehen. Weil in dem gelben Niederschlage 1 Thl. Phosphorsäure auf 30 Thle. Molybdänsäure kommen und ausserdem noch Molybdänlösung in beträchtlichem Ueberschuss vorhanden sein muss, um den Niederschlag unlöslich zu machen, so muss, da die Phosphorite 25 bis 35 Proc. Phosphorite enthalten, von vornherein 150 bis 200 cbcm einer 5procentigen Molybdänsäurelösung zugesetzt werden.

Nach vollständigem Absetzen des Niederschlages giesst man etwas von der klaren Flüssigkeit ab und fügt ein gleiches Volumen Molybdänsäurelösung hinzu. Bleibt sie vollkommen klar, so ist die Fällung vollendet; trübt sie sich aber, so setzt man mehr Molybdänsäurelösung zu und muss noch einmal einen Tag absetzen lassen. Auf 1 Theil muthmaasslich vorhandener Phosphorsäure werden im Ganzen etwa 60 Thle. Molybdänsäure verwendet. Der gelbe Niederschlag wird auf ein Filtrum gebracht, und mit einer Flüssigkeit ausgewaschen, welche zu 100 Thln. aus 5 Thln. Molybdänsäurelösung, 20 Thln. Salpetersäure und 80 Thln. Wasser ex tempore zusammengesetzt wird. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in gewöhnlichem Ammoniak von 0·96 specif. Gewichte, wäscht das Filtrum mit einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammoniak aus, setzt etwas Salzsäure zu, um das Uebermaass des Ammoniaks wegzunehmen, bis der entstandene gelbe Niederschlag sich nur langsam löst, fällt dann mit der bekannten Bittererdeflüssigkeit aus 1 kryst. Chlor-

[1]) Dessen Zeitschrift für anal. Chem. Bd. 6, S. 403.

Digitized by Google

magnesium, 1 Salmiak, 8 Wasser und 4 Ammoniak. Dieser Niederschlag bleibt wieder 12 Stunden stehen und wird dann in bekannter Weise weiter behandelt und als pyrophosphorsaure Bittererde gewogen [1]).

Diese Methode hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der in der vorigen Auflage beschriebenen Blutlaugensalzmethode. Bei letzterer wird das Eisenoxyd in einer in Säuren unlöslichen Verbindung, bei der Molybdänsäuremethode die Phosphorsäure in einer solchen ausgeschieden. Das Eisenoxyd ist die eigentliche Ursache, weswegen die Molybdänsäure zur Ausfällung genommen wurde, denn wäre bloss Kalk und Bittererde vorhanden, so würde man dieses Umweges nicht bedürfen. Da beide Methoden mit derselben Verbindung, dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak, endigen, so ist eigentlich das Prinzip richtiger, die fremden Stoffe auszufällen. Nach Fresenius wird die Phosphorsäure mit grosser Vorsicht ausgefällt und wieder in die Analyse hineingebracht. Alles, was nicht gefällt wurde, oder beim Auswaschen sich auflöste, ist Verlust. Nach meiner Methode bleibt die Phosphorsäure bis zur letzten Fällung, die bei beiden Methoden dieselbe ist, unberührt und ein Verlust ist in den sauren Flüssigkeiten ganz unmöglich. Verlängertes Auswaschen kann nur immer der Wahrheit näher führen, aber keinen Verlust bedingen, ausser im letzten Auswaschen, was bei beiden gleich ist. Der einzige entschiedene Vorzug der Molybdänsäuremethode ist der, das sie von der Gegenwart der Thonerde unabhängig macht; alle anderen Beimengungen lassen sich auf andere Weisen leichter beseitigen. Dagegen hat sie ganz entschiedene Nachtheile. Zunächst ist die ganze Ausscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure nur eine vorbereitende, eine Zwischenoperation. Wäre der gelbe Niederschlag von konstanter Zusammensetzung und leicht im wägbaren Zustande herzustellen, so wäre die grosse Menge der verbrauchten Molybdänsäure ein Vortheil, ein Mittel zu grösserer Genauigkeit; in der vorbereitenden Arbeit ist aber die grosse Menge ein Nachtheil, ein Hinderniss, welches grössere Filter und mehr Waschflüssigkeit erfordert. Ein anderer Nachtheil liegt in der

---

[1]) Zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure in einem brauchbaren Zustande dient ein von Muck (Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 377; 10, 204 u. 307) angegebenes Verfahren. Man sammelt alle Flüssigkeiten, welche die Molybdänsäure enthalten, in einem gemeinschaftlichen Gefässe. Dahin gehören die sauren Filtrate von dem gelben Niederschlag und die ammoniakalischen von der phosphorsauren Ammoniak-Bittererde. Man säuert in jedem Falle mit Salpetersäure an und fällt durch kleine Zusätze einer Lösung von Sal microcosmicum alle Molybdänsäure als gelbes Salz in der Wärme, lässt absitzen und bringt auf ein Filtrum, wenn durch PO_5 keine Niederschläge mehr entstehen. Man wäscht aus, löst den gelben Niederschlag in möglichst wenig Ammoniak und setzt nun von der bekannten Magnesiamixtur zu, bis kein Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Bittererde mehr entsteht. Das kann nur nach öfteren abgegossenen klaren Proben geschehen. Man filtrirt, und die Phosphorsäure ist nun entfernt. Dann löst man Weinsäure darin auf, und setzt Salpetersäure bis zum starken Vorwalten zu. Das Reagens ist nun genau in dem Zustande wie bei der ersten Bereitung.

Digitized by Google

langsamen Abscheidung des Niederschlags und in der Unsicherheit, ob er vollständig abgeschieden ist. Von einem Fällungsmittel verlangt man mit Recht, dass ein Ueberschuss desselben im Filtrat durch den zu fällenden Stoff wieder angezeigt werde; das findet aber hier nicht statt, oder erst nach Stunden, und jede Prüfung dauert eben so lange, als die Hauptfällung selbst. Schliesslich kommt auch die ökonomische Rücksicht bei dem Preise von 5 Thalern für das Pfund Molybdänsäure zur Beachtung, und bewirkt, dass man mit kleinen Mengen arbeitet. Ein halbes Gramm ist eine zu kleine Menge zu einer genauen Analyse und das Resultat muss entschieden schärfer werden, wenn man 2 g zu demselben Endpunkte führt. Die Filterasche macht bei 0·5 g Phosphorit und den darin enthaltenen 0·125 bis 0·150 g Phosphorsäure einen viel bedeutenderen Fehler, als für die vierfache Menge.

Um die ganze Menge der Phosphorsäure zu bestimmen, empfiehlt sich die folgende, für alle Fälle dienliche Methode.

Der Phosphorit wird in Salzsäure aufgeschlossen und fast zur Trockne verdampft, um die Kieselerde auszuscheiden. Man löst wieder in Salzsäure auf und setzt Weinsäure oder Natron-Weinstein in genügender Menge zu, um das Eisenoxyd und die Thonerde in Lösung zu behalten; dann fügt man oxalsaures Ammoniak und essigsaures Natron zu und kocht, bis aller Kalk abgeschieden ist, und nur Essigsäure als freie Säure vorhanden ist. Filtration mit Auswaschen, Fällen mit Magnesiamixtur, und Ausmessen des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks mit titrirter Salzsäure nach Stolba (siehe Anhang).

3) Scheidung durch Weingeist.

Um die fremden Beimengungen des Phosphorits auszuscheiden, kann man sich auch mit Vortheil des Weingeistes bedienen.

Man löst 1 oder 2 g Phosphorit in einer Porzellanschale in einer genügenden Menge Salzsäure durch Kochen auf, wodurch eine gelbe eisenchloridfarbige Lösung entsteht. Nach einigem Erkalten setzt man Schwefelsäure zu, wodurch sich die Masse unter Bildung von zweifach gewässertem Gyps verdickt. Erhitzt man sie nun, so wird sie wieder dünnflüssig, indem sich der Gyps wasserleer abscheidet. Beim Erhitzen verflüchtigt sich erst Wasser, dann Salzsäure, wobei die gelbe Farbe in die weisse übergeht, weil schwefelsaures Eisenoxyd farblos ist.

Man erhitzt bis zum Wegfliegen von dicken Schwefelsäuredämpfen, aber nicht bis zur vollständigen Trockne. Nach dem Erkalten giesst man 90procentigen Weingeist auf die Masse, bedeckt mit einer Glasscheibe und lässt eine Zeitlang stehen. Man bringt den aufgeschlämmten Gyps auf ein Filtrum, welches auf einem Destillirkölbchen steht, und süsst Schale und Filtrum mit Weingeist unter Bedeckung des Trichters aus, bis die ablaufende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Digitized by Google

Den Alkohol destillirt man aus dem Kölbchen ab, wozu man sich bei öfterer Wiederholung der Arbeit einen kleinen Röhrenkühler zurecht macht.

Zu dem Rückstand setzt man Wasser, dann Ammoniak und fällt die Phosphorsäure mit der Bittererdemixtur. Von nun an verfährt man wie oben.

Wendet man 90procentigen Weingeist an, so löst sich keine Spur Kalk, Eisenoxyd oder Thonerde auf, da ihre schwefelsauren Salze in Weingeist unlöslich sind. Man hat hier in einer Operation alle die Analyse störenden Stoffe ausgeschieden und nur Phosphorsäure und den Ueberschuss der Schwefelsäure gelöst, welche letztere nicht störend wirkt, wenn man mit Bittererde bestimmt. Die Destillation des Weingeistes, wobei man etwa $^3/_4$ desselben wieder erlangt, ist die einzige neue Arbeit, die aber für grössere Mengen und selten ausgeführt wird.

Eine Modification dieser Methode besteht darin, dass man in die weingeistige Lösung Ammoniak leitet, oder mit Ammoniak gesättigten Weingeist (*Liquor Dzondi*) hinzufügt, wodurch sich phosphorsaures und schwefelsaures Ammoniak abscheidet. Nach Absetzen der Salze giesst man den Weingeist ab, löst die Salze in Wasser und kann nun mit Uranlösung titriren, oder mit Bittererde fällen und wägen.

C. Superphosphat.

Die natürlichen fein gepulverten Phosphorite werden mit Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei sie durch Bildung von hydratischem Gyps erstarren und trocken werden. Da es hier wesentlich auf die Menge der in Freiheit gesetzten Phosphorsäure ankommt, so wird die kalte Auslaugungsmethode allgemein angenommen. Wenn sich zur Zeit der Bestellung der Felder eine grosse Anzahl von Superphosphaten bei den Versuchsstationen ansammelt, so ist eine rasche Bestimmung der PO_5 nothwendig, und man ist in der Lage eine Bestimmung in etwa einer Stunde machen zu müssen. Man muss deshalb von der vorherigen Entfernung des Kalkes absehen.

Man zerreibt 10 g Superphosphat in einem Mörser mit Wasser und schlämmt die feine trübe Masse in einer Halbliterflasche oder Literflasche, bis der Mörser leer ist, oder nur Sandkörner enthält. Man füllt bis zur Marke an, schüttelt um, und lässt absetzen. 100 cbcm dieser Flüssigkeit enthalten den in Wasser löslichen Theil von 2 oder 1 g Superphosphat. Es werden 100 cbcm herausgenommen und sogleich eine durch Erfahrung ermittelte Menge Uranlösung und dann erst essigsaures Natron zugesetzt, um vorab den grössten Theil der Phosphorsäure mit dem Uranoxyd zu fällen. Man vollendet dann nach einiger Erwärmung unter der Uranbürette die Bestimmung, bis mit den Tropfen der Blutlaugensalzlösung die erste schwache Färbung ins Bräunliche eintritt.

Digitized by Google

Um den Fehler zu vermeiden, der aus dem ungelösten Schlamm auf das Volum der Flüssigkeit übergeht, messe man genau 500 cbcm Wasser ab und zerreibe damit die 10 g Superphosphat in eine andere nicht geaichte Flasche, aus welcher man nach dem Absetzen die 100 cbcm herausnimmt, oder man fülle die 500 cbcm oder Literflasche genau bis an den Strich mit Wasser an, zerreibe die 10 g normalen Superphosphates mit Wasser aus dieser Flasche und giesse auch in dieselbe zurück, bis die 10 g ebenso verarbeitet sind, wie oben. Man macht dann an die jetzt etwas höher liegende Oberfläche der Flüssigkeit ein Hülfszeichen auf gummirtes Papier mit der Bezeichnung „10 g Superphosphat," welche Marke dann für fernere Analysen gilt.

Die Superphosphate verlieren mit der Zeit einen Theil der löslichen Phosphorsäure, indem sich das saure Kalksalz mit noch unverändertem basischen Kalksalz in zweibasisch phosphorsauren Kalk umsetzt, der ebenfalls unlöslich ist. Man nennt dies das Zurückgehen der Superphosphate. Für den Fabrikanten ist es unangenehm, dass die blose Lagerung seiner Waare ihm später ein schwächeres Resultat gibt, als gleich nach der Bereitung. Da nun im Erdboden erst alle Phosphorsäure wieder zurückgegangen sein muss, ehe sie von der Pflanze aufgenommen werden kann, die zurückgegangene Phosphorsäure also ebenso werthvoll ist, als die lösliche, so ist es für den Fabrikannten wünschenswerth, eine Methode angewendet zu sehen, wodurch die zurückgegangene Phosphorsäure getrennt oder gemeinschaftlich mit der löslichen bestimmt werden könne. Es kommt also darauf an, ein Lösungsmittel zu finden, welches auf den natürlichen Phosphorit moglichst wenig, auf die zurückgegangene Verbindung aber möglichst stark wirkt. In diesem Sinne angestellte Versuche im Laboratorium von Fresenius[1]) ergaben das Resultat, dass die meisten Lösungsmittel, wie 1 Proc. Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure u. a. weder den reinen gefällten dreibasisch phosphorsauren Kalk ganz lösten, noch den natürlichen Phosphorit unberührt liessen. Als bestes, wenn auch nicht vollständig genügendes Scheidungsmittel ergab sich das zitronensaure Ammoniak, welches von den in einem Phosphorit enthaltenen 32 Proc. PO_5 nur 0·54 Proc. löste, dagegen von den in gefällten phosphorsauren Kalk enthaltenen 40·33 Proc. PO_5 38·42 Proc. löste. Die Analyse ist eine etwas mühsame und umständliche.

2 g Superphosphat werden mit kaltem Wasser in einem Mörser zu Schlamm zerrieben und ausgezogen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Den Rest spritze man aus dem Trichter mit einer kleinen Spritzflasche, worin 100 cbcm einer Lösung von zitronensaurem Ammoniak von 1·09 specifischem Gewicht enthalten sind, in ein Becherglas und digerire $^1/_2$ Stunde lang bei 30 bis 40° C. Dann wird filtrirt und der Rest auf dem Filtrum mit einer verdünnten Lösung von zitronensaurem Ammoniak ausgewaschen. Die Flüssigkeit wird in einer Platinschale zur Trockne

[1]) Dessen Zeitschrift f. anal. Chemie 10, 151.

Digitized by Google

verdampft und unter Zusatz von kohlensaurem Natron bei voller Glühhitze verbrannt, wobei noch kleine Mengen Salpeter zugesetzt werden sollen. Aus dem Reste wird nun der phosphorsaure Kalk mit Salpetersäure ausgezogen und nach der Molybdänmethode behandelt, oder man fällt erst den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak und nachher die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur.

Diese Analyse ist sehr mühsam und zeitraubend und wegen der Einäscherung in einer grossen Platinschale nur in gut eingerichteten Laboratorien und auch dort mit Unannehmlichkeit auszuführen. Schon des Kostenpunktes wegen würde sie nur bei grösseren Mengen oder strittigen Lieferungen zur Entscheidung zugelassen werden. Die sehr unangenehme Verbrennung der organischen Substanz ist allein durch die Zitronensäure veranlasst, welche bei den späteren Arbeiten hinderlich wird.

Um diese Verbrennung der Zitronensäure zu umgehen, kann man auch die zurückgegangene Phosphorsäure indirect bestimmen, indem man einmal die gesammte Summe der Phosphorsäure (mit Salzsäure etc.) bestimmt (S. 492), dann die unaufgeschlossene in dem mit Wasser und nachher zitronensaurem Ammoniak behandelten Reste, weiter mit Salzsäure ausgezogene (c), und die in Wasser lösliche (a) in gewöhnlicher Weise. Die zurückgegangene ist dann b. Nun ist $S = a + b + c$ also $b = S - (a + c)$. Man hat also immer drei Bestimmungen auszuführen.

Es ist oben die verdünnte Essigsäure auch unter denjenigen Stoffen genannt, die ein nicht befriedigendes Resultat gegeben haben. Ich finde aber, dass eine starke Essigsäure sich sehr gut zu dem genannten Zwecke eignet, und da ihre Gegenwart das Einäschern nicht nothwendig macht, so wird das Resultat auf viel leichtere Weise gewonnen.

Frisch gefällter dreibasisch phosphorsaurer Kalk wird von Essigsäure fast vollständig gelöst. Wenn er getrocknet ist und Cohäsion angenommen hat, so bleiben feste Körnchen hartnäckig ungelöst. Durch Zerreiben derselben im Mörser kommen sie bald in Lösung. Trocknes Pulver aus dem Präparatenglas in einem Porzellanmörser mit officineller Essigsäure (von 25 bis 28 Proc. Eisessig) zerrieben löst sich vollständig bei schwacher Erwärmung unter längerem Stehen.

Natürlicher sehr fein gepulverter Phosphorit wird von Essigsäure nur unbedeutend angegriffen. Der kohlensaure Kalk löst sich vollständig und im Filtrat ist ziemlich viel Kalk, aber wenig Phosphorsäure. Ein sehr hochgradiger Phosphorit von hellgelber Farbe mit Essigsäure angesetzt und erwärmt gab ein Filtrat, aus dem nach dem Ausfällen des Kalkes Magnesiamixtur zuerst gar keine Trübung, nach einiger Zeit eine unbedeutende Fällung bewirkte. Ein anderer etwas dunkler gefärbter Phosphorit in gleicher Weise behandelt gab bei dem letzten Zusatze von Magnesiamixtur einen sehr geringen Niederschlag. Darnach ist das, was Essigsäure auszieht, kein unaufgeschlossener Phosphorit, und es würde sich als richtiger empfehlen, die Superphosphate nicht mit Wasser,

Digitized by Google

sondern mit Essigsäure auszuziehen. Es würde dann das absichtliche Nachsuchen von zurückgegangener Phosphorsäure ganz vermieden, und die Analysen würden um ein gutes Stück der Gerechtigkeit näher rücken.

Zu einer vollständigen Kenntniss des Werthes eines Superphosphats würden zwei Analysen genügen.

1. Eine Bestimmung der durch Essigsäure ausziehbaren Phosphorsäure.
2. Eine Bestimmung der Gesammtphosphorsäure durch Aufschliessung mit Salzsäure, wie bei den natürlichen Phosphoriten nach S. 492.

Die Gesammtmenge weniger die in Essigsäure lösliche Phosphorsäure gibt die unaufgeschlossene. Die erste Analyse kann ohne Weiteres durch Titriren mit Uran ausgeführt werden; die zweite durch Fällen des Kalkes und Eisenoxydes mit Oxalsäure und Blutlaugensalz, Fällen mit Magnesiamixtur und Bestimmung der PO_5 durch Lösung des letzten Niederschlages in Essigsäure und Ausmessen mit Uranlösung.

Ein Superphosphat aus Zuckerkohle ergab folgende Resultate:

1. 2 g mit Wasser ausgezogen gaben 0·360 g pyrophosphorsaure Magnesia . . . . . = 11·52 Proc. PO_5
2. 2 g mit Essigsäure ausgezogen gaben 0·480 g pyrophosphorsaures MgO . . . . . = 15·36 Proc. PO_5
3. 2 g mit Salzsäure ausgezogen gaben 0·641 g pyrophosphorsaures MgO . . . . . = 20·05 Proc. PO_5

Wir haben also aus 1 in Wasser lösliche . = 11·52 Proc. PO_5
Zurückgegangene (2 minus 1) . . . . = 3·84 Proc. PO_5
Unaufgeschlossene (3 minus 1) . . . . . = 4·69 Proc. PO_5
Summa 20·05 Proc. PO_5

Praktisch würden nur die beiden Bestimmungen 2. und 3. ausgeführt werden, und die Aufstellung wäre

Aufgeschlossene Phosphorsäure . . . . . = 15·36 Proc. PO_5
Unaufgeschlossene Phosphorsäure . . . . = 4·69 Proc. PO_5

Will man auch den in Wasser unlöslichen Antheil der Phosphorsäure bestimmen, so nimmt man den Schlamm in der Literflasche auf ein Filtrum, wäscht ihn ein wenig aus, und bestimmt die Phosphorsäure wie bei natürlichen Phosphoriten.

D. Koprolithe.

Es sind dies Exkremente vorweltlicher Thiere, welche durch mannigfache Infiltration sehr verändert sind. Sie sind steinhart und können nur als Superphosphate zur Verwendung kommen. Sie enthalten noch organische Stoffe, welche Blasenwerfen und Aufschäumen der Flüssigkeiten bewirken; ebenfalls Fluorverbindungen. Es ist deshalb nothwendig, sie vor der Analyse in einem Platintiegel schwach zu glühen. Die gewogene

Digitized by Google

und dann geglühte Masse wird mit Salzsäure bis zum Verdampfen aufgeschlossen, sogleich Kalk und Eisenoxyd mit den Phosphoriten ausgeschieden und ebenso weiter verfahren. Wenn das Filtrat mit essigsaurem Natron einen sehr reichlichen und hellen Niederschlag bildet, so ist Thonerde zu vermuthen, und es wird sich dann die Ausscheidung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak, nach Fresenius (S. 490), oder nach der S. 492 mitgetheilten Methode empfehlen.

Ausser den beschriebenen Methoden sind noch andere in Vorschlag und Anwendung gebracht, welche aber keine allgemeine Aufnahme gefunden haben. Eine Methode wäre die Auflösung des Phosphorits und der Knochenerde in Salz- oder Salpetersäure und Fällung mit Ammoniak nach Zusatz von Chlorkalcium. Es würde dadurch der phosphorsaure Kalk als solcher gerade wieder gefällt werden und eine sehr einfache Berechnung geben. Ein Eisengehalt würde hier wenig schaden, da das Atomgewicht des dreibasich phosphorsauren Kalkes 155·36 ist, und des phosphorsauren Eisenoxydes 151·36. Das Kalksalz enthält 45·931 Proc. Phosphorsäure, das Eisensalz 47·146 Proc. Da nun in die salpetersaure Lösung überhaupt weniger Eisenoxyd eingeht, so kommt diese Differenz nur auf diesen Antheil.

Die Urantitrirung gehört nicht zu den schärfsten und lässt am Ende eine gewisse Willkür in der Beurtheilung zu. Die Reaction auf der Porzellanplatte mit Blutlaugensalz geht nicht rasch genug vor sich, und wenn man nicht bei jeder Probe eine Zeit lang wartet, so hat man die unangenehme Beobachtung zu machen, dass zwei oder drei Tropfen rückwärts nach einiger Zeit eine braune Färbung zeigen und dadurch eine Unsicherheit erregen. Die Uebereinstimmung geht nicht über ein halbes Procent. Die Uranmethode empfiehlt sich durch ihre Kürze bei Superphosphaten, weil sie die Fällung des Kalkes umgeht; allein zu genauen Bestimmungen ist sie nicht geeignet. Eine Phosphorsäurebestimmung kann danach allerdings in einer Stunde beendigt werden.

Es bleibt überhaupt zu einer guten Bestimmung bis jetzt nur das phosphorsaure Bittererde-Ammoniak nach längerem Absetzen übrig.

Guano.

Zur Beurtheilung des Düngwerthes des Guanos genügt die Bestimmung der wesentlichsten Bestandtheile desselben, der an Kalk gebundenen Phosphorsäure, des Stickstoffs und des Kalis.

Digitized by Google

Zunächst hat man eine richtige Probe zu ziehen. Enthält der Guano Steine, Holzspähne und dergl., so scheidet man dieselben aus einer grösseren Menge durch ein etwas grobes Sieb und bestimmt die Steine dem Gewichte nach. Aus der durchgesiebten Masse, nachdem sie richtig gemengt ist, nimmt man eine grössere Probe, die man feiner pulvert, und aus diesem Pulver die zu untersuchenden Mengen. Die Feuchtigkeit bestimmt man, indem man eine gewogene Menge (2 bis 4 g) in einem flachen Porzellanschälchen ausgebreitet über Chlorkalcium stehen lässt oder im Wasserbade austrocknet. Hierbei entweicht allerdings etwas Ammoniak. Wenn man dasselbe bestimmen will, so muss man die Guanoprobe mit einem Schiffchen in eine Röhre einsetzen, die von Wasserdampf von aussen erwärmt wird, den Luftzug durch einen Aspirator bewirken und die durchgesaugte Luft durch einen Absorptionsapparat gehen lassen, welcher eine gemessene Menge titrirter und mit Lackmus gerötheter Säure enthält. Ein dazu passender Apparat ist von Stohmann[1]) angegeben.

Den Gehalt an feuerbeständigen Substanzen ermittelt man durch Verbrennung im offenen Platintiegel und Wägung des Restes. Guter Peruguano enthält bis zu 35 Proc. feuerbeständige Stoffe. Jedoch sind in neuerer Zeit andere Guanosorten entdeckt worden, welche, ohne darum schlechter zu sein, viel grössere Aschengehalte zeigen. Ein Guano, bezeichnet „Guanillos", zeigte 54 Proc. Asche bei 17·28 Proc. Phosphorsäure, während die Peruguanos meist nur 10 Proc. PO_5 haben; eine andere Sorte „Punta de Lobos" gab 44·2 Proc. Asche bei 15·4 Proc. PO_5; und Mejillones Guano hatte sogar 86·4 Proc. Asche bei 36·9 Proc. PO_5. Es hängt dies gleichsam vom Alter ab, wodurch die organischen Bestandtheile mehr verschwinden und die Phosphate relativ zunehmen, der Guano im Ganzen aber werthvoller wird.

Beim Auflösen des Restes in Säuren darf kein starkes Brausen erfolgen, in welchem Falle der Guano mit Mergel oder Kalksteinpulver verfälscht wäre. Wäre dies der Fall, so könnte man den kohlensauren Kalk durch die Verlustmethode bestimmen. Ist das Aufbrausen nur gering, so rührt es von der gewöhnlich vorhandenen kleinen Menge kohlensauren Kalkes her, dessen Bestimmung kein Interesse hat.

Die Schwefelsäure kann aus dem unveränderten Guano durch reines kohlensaures Natron ausgezogen werden. Aus der filtrirten Lösung kann man nach Uebersättigung mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen und nach dem Gewichte bestimmen.

Der Guano ist nach Alter und Abstammung ein sehr verschiedenartiges Gemenge von löslichen und unlöslichen Stoffen. Es enthält die Phosphorsäure theils im wasserlöslichen Zustande, theils an Kalk gebunden und nur sehr wenig an Eisenoxyd. Durch allmälige Bildung von Oxalsäure, die sich im Guano vorfindet, ist ein Theil Phosphorsäure vom

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 198.

Digitized by Google

Kalke ausgeschieden und mit Ammoniak und etwas Kali in Verbindung getreten.

Der Stickstoff ist in dreierlei Form vorhanden: 1) als Ammoniak, 2) als Salpetersäure, 3) als organische Substanz (Harnsäure, Guanin etc.). Ferner enthält er noch Schwefelsäure, Natron, Chlor, Bittererde und sandige Beimengungen. Die in ihm vorkommenden Knollen sind durch Krystallisation entstanden und bestehen aus zweibasisch phosphorsaurem Kalk. Im Falle, dass sie durch den Gang der Analyse geglüht werden, gehen sie in pyrophosphorsauren Kalk über, der nach seiner Auflösung in Salzsäure nach Abscheidung des Kalkes nicht vollständig mit dem Bittererdegemenge gefällt werden kann, ausser wenn sehr lange mit viel freier Säure digerirt worden ist. Es ist deshalb vorzuziehen, im Falle einer Glühung den Guano mit Lösung von kohlensaurem Natron und etwas Salpeter vorher zu befeuchten und nach dem Trocknen zu glühen.

Es hat weder eine wissenschaftliche noch praktische Bedeutung, die drei Arten des Stickstoffs einzeln zu bestimmen, da sie auch gleichwerthig sind. Man bestimmt also den ganzen Stickstoffgehalt nach Varrentrapp-Will mit hydratischem Natronkalk als Ammoniak und kann dabei die bei Ammoniakbestimmungen beschriebenen Methoden anwenden; oder man fängt das Ammoniak mit ungemessener Salzsäure auf, dampft zur Trockne ab und bestimmt das Chlor mit $^1/_{10}$-Silberlösung und einfach chromsaurem Kali als Indicator.

Phosphorsäurebestimmung. Bei der Hauptanalyse wird die an Kalk gebundene und die in Wasser lösliche Phosphorsäure in einer Operation bestimmt, dagegen die etwa an Eisenoxyd gebundene absichtlich ignorirt. Ein vorheriges Glühen des Guanos ist nicht nothwendig und es kann diese Arbeit zu dem vorliegenden Zweck umgangen werden.

Man löse 3 g Guano mit Salzsäure und etwas Wasser durch gelindes Kochen vollständig auf, setze 1 bis 1·5 g oxalsaures Ammoniak zu und löse dasselbe durch Umrühren rasch auf, dazu füge man 2 bis 2·5 g essigsaures Natron zu und halte das Gemenge längere Zeit nahe am Kochen. Der oxalsaure Kalk scheidet sich dadurch leichter ab, und reisst eine ansehnliche Menge Farbstoff mit nieder. Man hat nun zu prüfen, ob aller Kalk gefällt ist. Zu diesem Zwecke stellt man das Stielpfännchen von der Flamme und lässt absetzen. Man kann aus dem spitzen Ausguss eine kleine Menge der klaren Flüssigkeit auf ein Uhrglas abgiessen und prüft diese mit einigen Tropfen von oxalsaurem Ammoniak. Wenn hier kein Niederschlag mehr entsteht, so ist die Fällung des Kalkes vollendet und man filtrirt die Flüssigkeit in eine 300 cbcm Flasche, wäscht aus und füllt nach dem Erkalten bis an die Marke an. Es entsteht häufig im Filtrat noch ein Niederschlag, der aber aus einer organischen Substanz besteht, welche kaum Einfluss auf das Resultat hat. Man nimmt mit der Pipette 100 cbcm Flüssigkeit heraus, setzt Ammoniak zu und fällt mit salmiakhaltigem Chlormagnesium das Gemenge vollständig, lässt nach öfterem Umschwenken längere Zeit absetzen, und bestimmt, nach Aus-

Digitized by Google

waschen des Niederschlags mit verdünntem Ammoniak, die geglühte pyrophosphorsaure Bittererde (PO_5, 2 MgO) nach Gewicht in bekannter Weise oder alkalimetrisch nach Stolba (siehe Anhang).

Die Abscheidung des Kalkes ist nach diesem Verfahren eine Nothwendigkeit; da sie aber keine besondere Arbeit veranlasst, weil doch einmal filtrirt werden muss, und dies hier zusammen geschieht, so ist die grössere Sicherheit mit keinem Verlust an Zeit und Mühe erkauft. Die Titrirung mit Uranlösung vor Ausfällung des Kalkes ist aus denselben Gründen zu verwerfen, die bei den Phosphoriten angeführt wurden. Sie lässt sich aber auch hier ausführen, wenn man den ausgewaschenen Niederschlag statt zu glühen in Essigsäure auflöst und dann mit Uranlösung ausmisst. Es sind dann alle fremden Salze entfernt, die einen Einfluss auf die Abscheidung des phosphorsauren Uranoxydes ausüben können, und die Flüssigkeiten sind koncentrirt, wenn man das Filtrum sammt dem Niederschlag in ein Becherglas und, mit Essigsäure versetzt, unter die Uranbürette bringt.

Will man die in Wasser lösliche Phosphorsäure allein bestimmen, so nimmt man 10 g Guano, kocht mit Wasser aus und filtrirt mit Auswaschen, bis die Bittererdemixtur keine Trübung mehr veranlasst. Dieser Auszug enthält keinen Kalk, kann also gleich mit Bittererdegemenge gefällt werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird durch Glühen als Pyrophosphat bestimmt.

Um den Kalk zu bestimmen, muss man den Guano erst glühen, und zwar mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter, wenn man zugleich die PO_5 bestimmen will. Man löst die geglühte Masse in Salzsäure durch Kochen auf und filtrirt; jetzt setzt man oxalsaures Ammoniak und essigsaures Natron wie oben zu, und scheidet den oxalsauren Kalk durch ein Filtrum ab. Nach dem Auswaschen bestimmt man den Kalk durch empirische Chamäleonlösung (S. 197).

Bittererde kann bestimmt werden, wenn man die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte essigsaure Lösung mit Ammoniak allein übersättigt, und den entstehenden Niederschlag wie oben bestimmt.

Kali. Glühen mit etwas Natronsalpeter, Auflösen in Salzsäure, Zusatz von etwas Chlorbaryum, um SO_3 zu fällen, mit kohlensaurem Ammoniak fällen, filtriren, die Salzlösung zur Trockne abdampfen, Glühen, um Salmiak zu vertreiben, und Fällen des Kalis mit Chlorplatin. Uebrigens lohnt die Bestimmung der immer sehr kleinen Menge Kalis nicht die Mühe der Arbeit bei den niedrigen Preisen der Stassfurther Kaliproducte.

Es ist unmöglich, aus einer Schiffsladung Guano eine auch nur annähernd richtige Probe zu ziehen, welche den Durchschnittsgehalt gäbe. Selbst bei einem Sacke Peruguano ist dies unthunlich, wenn derselbe Knollen, Steine, Stengel, Stroh und andere Verunreinigungen enthält. Die Grosshandlungen in Hamburg verweigern deshalb jede Gewähr des Gehaltes, wenn aus dem Schiffe verkauft wird. Eine innige Mischung

Digitized by Google

würde nur möglich sein, wenn durch Absieben die groben Theile getrennt, vermahlen und dann wieder beigemengt würden. Allein auch dies ist bei der staubigen Beschaffenheit des Guanos und bei grossen Massen fast unausführbar. Für solche Probeziehungen sind die analytischen Methoden, die wir jetzt befolgen, weitaus noch zu gut. Wir bestimmen die PO_5 der Probe auf $^1/_{10}$ Proc. genau; die eines Sackes nicht auf 1 Proc., und die einer Schiffsladung kaum auf 3 Proc. sicher.

Die Mannigfaltigkeit der Guanosorten ergibt sich aus folgenden Analysen.

	Asche	In Wasser lösliche PO_5	Unlösliche PO_5	Gesammte PO_5
Peruguano. Durchschnitt	33—35 %	3 %	7·5 %	10·5 %
Guanilla	53·2	8·2752	9·1008	17·370
Punta de Lobos	44·2	9·9344	5·4896	15·424
Pavellon de Pica . . .	39·0	6·0928	8·3712	14·464
Mejillones	86·4	0·0832	34·368	34·284

Der Mejillones Guano stellt ein gelbes oder bräunliches feines Pulver dar von sehr hohem Phosphorsäuregehalt und ist eher den natürlichen Phosphoriten gleichzustellen und auch wie diese zu analysiren. Die Phosphorsäure geht bis 36 und 39 Proc.

Der mit Schwefelsäure aufgeschlossene Guano ist eine auf den Geldbeutel des Landwirthes berechnete Erfindung. Der natürliche Guano bedarf nach feiner Vertheilung durchaus keiner Aufschliessung durch Säure, wie die dichten Phosphorite. Alles ist in ihm in der lockersten leichtest assimilirbaren Form vorhanden. Der Fabrikant hat den Vortheil, dass durch Bildung von hydratischem Gyps das Gewicht ansehnlich vermehrt wird, und der Bauer bezahlt die Schwefelsäure, die er gar nicht nothwendig hat, oder die er im gemahlenen Gyps (100 Pfd. = 0·60 M.) weit wohlfeiler haben kann.

Bei Untersuchung von menschlichen Exkrementen und den daraus fabrikmässig dargestellten Düngerpräparaten, welche unter dem Namen Poudrette, Urat, Urinat etc. im Handel vorkommen und welche sehr stark Verfälschungen ausgesetzt sind, kommt es immer auf eine Bestimmung der Phosphorsäure und des Ammoniaks an, wozu bereits genügende Anleitung gegeben ist. Wären die Dünger zu besonderen Zwecken, wie zum Weinbau, empfohlen, so muss jedenfalls eine Bestimmung des Kalis hineingezogen werden.

Digitized by Google

Gyps.

Wenn man fein geriebenen Gyps mit kohlensaurem Natron digerirt, so wird derselbe zersetzt und es bildet sich kohlensaurer Kalk. Das kohlensaure Natron hat so viel an Alkalität verloren, als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht. Auf 86 wasserhaltigen Gyps kommen genau 53 kohlensaures Natron. Man hat also nur den nicht zersetzten Theil des kohlensauren Natrons alkalimetrisch zu bestimmen.

a. Restmethode.

Man wäge 3 g Gyps ab, füge dazu 2·65 g ausgetrocknetes, frisch erhitztes und chemisch reines kohlensaures Natron, digerire längere Zeit, fülle das Ganze in eine 300 cbcm Flasche und lasse absetzen. Von der klaren Flüssigkeit messe man 100 cbcm ab und bestimme den alkalimetrischen Werth mit Normalsalzsäure.

2·65 g kohlensaures Natron sind im Systeme = 50 cbcm Normal. Die dreifache Menge der auf 100 cbcm Flüssigkeit verbrauchten Cubikcentimeter ziehe man von 50 cbcm ab und berechne den Rest auf Gyps, indem die Cubikcentimeter mit 0·086 multiplicirt werden, oder auf wasserleeren schwefelsauren Kalk, indem mit 0·068 multiplicirt wird, oder auf Schwefelsäure, indem mit 0·040 multiplicirt wird.

b. Directe Bestimmung.

Digerire eine gewogene Menge Gyps mit überschüssigem kohlensauren Natron, filtrire, wasche aus und bestimme den kohlensauren Kalk alkalimetrisch mit Normalsalzsäure und Normalkali.

Aus dem Filtrat kann mit Salzsäure und Chlorbaryum die Schwefelsäure nach Gewicht bestimmt werden, oder maassanalytisch: sättige das kohlensaure Natron genau mit Salpetersäure, digerire die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und freier Kohlensäure (S. 129, a), filtrire und bestimme das kohlensaure Alkali mit Normalsalzsäure.

Sulfat.

Unter diesem Namen erscheint das rohe kalcinirte schwefelsaure Natron im Handel, welches zur Fabrikation von Glas verwendet wird.

Digitized by Google

Das zur Soda verwendete wird vom Fabrikanten selbst erzeugt und die Beimengungen, welche dem Glasfabrikanten unangenehm sind, haben für den Sodafabrikanten keine Bedeutung. Zum Zweck der grösseren Wohlfeilheit wird es durch einmalige Behandlung von Kochsalz mit Kammersäure hergestellt.

Es kommt vorzüglich auf folgende Punkte an:

1) Unlösliche Stoffe, gewöhnlich abgekratzte Theile der Herdsohle. Man löst 5 bis 10 g in warmem Wasser und filtrirt. Die Stoffe bleiben auf dem Filtrum.

2) Freie Säure. Das Filtrat aus 1) wird mit Zehntel-Aetzkali und Lackmus gemessen.

3) Chlorgehalt. Aus der Flüssigkeit von 2) wird durch chromsaures Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmt und als Kochsalz in Ansatz gebracht.

4) Eisenoxyd. Die durch Salzsäure etwas angeschärfte Lösung fällt man mit Ammoniak oder Schwefelammonium. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in verdünnter Schwefelsäure, reducirt in einer Platinschale mit Zink und misst mit Chamäleon aus. Diese Bestimmung will der Glasfabrikant mit der grössten Schärfe haben. Es ist deshalb die Abscheidung des Eisenoxydes und getrennte Bestimmung dem einfacheren Verfahren vorzuziehen, wonach man das Eisenoxyd in der Salzlösung bestimmen würde.

Chlorkalium und Chlornatrium.

Das im Handel vorkommende Chlorkalium enthält immer Beimengungen von Chlornatrium, welche seinen Werth vermindern. Eine Bestimmung beider auf analytischem Wege ist sehr umständlich und es würde sich als sicherstes Verfahren die Ausscheidung des Kalis als doppelt weinsaures Kali und alkalimetrische Bestimmung (nach S. 153) empfehlen. Anthon (Dingler's polyt. Journal 71, 286) hat vorgeschlagen, einfach den Chlorgehalt durch Silberlösung und chromsaures Kali zu bestimmen und danach den Gehalt an Chlornatrium zu berechnen. Er hat zu diesem Zwecke eine Tafel aufgestellt, welche das Berechnen nach den Formeln der indirecten Analyse ersetzen soll. Wägt man nämlich 2·71 g des gelinde geglühten Salzgemenges ab, löst zu 40 cbcm und pipettirt von diesen 4 cbcm heraus, um in denselben das Chlor in angeführter Weise zu bestimmen, so hat man folgende Verhältnisse:

Digitized by Google

Verbrauchte Zehntel-Silberlösung in Cubikcentimetern	Procentgehalt an Chlornatrium	Verbrauchte Zehntel-Silberlösung in Cubikcentimetern	Procentgehalt an Chlornatrium
36·3	0	39·3	30
36·4	1	39·8	35
36·5	2	40·3	40
31·6	3	40·8	45
36·7	4	41·3	50
36·8	5	41·8	55
37·3	10	42·3	60
37·8	15	42·8	65
38·3	20	43·8	70
38·3	25		

Aus dieser Tafel ersieht man schon, dass bei dieser Methode nicht viel Segen ist, da $^1/_{10}$ cbcm Silberlösung über ein ganzes Procent Chlornatrium entscheidet. $^1/_{10}$ cbcm ist aber an sich schon eine nicht mehr scharf zu bestimmende Grösse. Ausserdem dürfen keine fremde Salze, keine Sulfate vorhanden sein, weil man dann die Summe der Chloride nicht kennt. Das Ausfällen der Schwefelsäure mit einem Barytsalz nutzt auch nichts, da die Schwefelsäure an sich nicht hindert, sondern nur die Summe der Chloride unsicher macht. So hat auch Fresenius (dessen Zeitschrift f. analyt. Chemie I, 110) dies Verfahren schon verworfen, indem er berechnete, dass eine Beimengung von 2 Proc. schwefelsaurer oder salpetersaurer Salze einen Fehler von 7 Proc. Chlornatriumgehalt bedingt. Es bleibt also doch nichts übrig, als eine der oben erwähnten Kalibestimmungen.

Schiesspulver.

Analysen von Schiesspulver haben fast allen Werth verloren, nachdem sich durch Untersuchungen herausgestellt hat, dass alle unsere Voraussetzungen über die Zusammensetzung und den Vorgang bei der Explosion falsch sind. Man nahm die theoretische Zusammensetzung des Schiesspulvers zu 1 At. Salpeter, 1 At. Schwefel und 3 At. Kohlenstoff an und rechnete auf dem Papiere aus, dass daraus 3 At. Kohlensäure,

Digitized by Google

1 At. Stickstoff als Gase, und 1 At. Schwefelkalium (KS) als Rückstand, Pulverschleim, bleiben müsse, und dass 1 g dieses normalen Pulvers 330·9 cbcm bei 0° und 760 mm Druck geben müssten. Statt dessen enthalten die Pulvergase neben Kohlensäure eine ansehnliche Menge Kohlenoxydgas; ein Theil Kohle bleibt unverbrannt und der Rückstand enthält nur Spuren von Schwefelkalium, dagegen viel schwefelsaures Kali und ungefähr die Hälfte kohlensaures Kali, und die Pulvergase nehmen nicht einen Raum von 330·9 cbcm, sondern von 226·5 cbcm ein. Die Verbrennungsproducte sind innerhalb gewisser Grenzen ganz unabhängig von der Körnung des Pulvers, und die Explosion übt eine nivellirende Wirkung aus, wodurch Pulversorten von sehr ungleicher Zusammensetzung gleiche Producte und auch gleiche Wirkung geben [1]). Es ist also mit einer noch so genauen Analyse nichts gewonnen, weil man keine Schlüsse darauf bauen kann.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit geschieht in einem Wasserbade bei 60 bis 70° C., um keine Verflüchtigung von Schwefel zu veranlassen; oder noch einfacher unter einer Glocke mit Chlorkalcium, worin man das gewogene Schiesspulver mit seiner Schale in eine grössere Menge Sand oder Eisenfeile, die bis 70° C. erwärmt sind, einsenkt und erkalten lässt. Das Pulver bringt man, ohne es zerrieben zu haben, sondern gekörnt, auf ein gewogenes Filtrum, welches unter derselben Glocke ausgetrocknet wurde. Aus einer Spritzflasche, worin das Wasser bis zum Kochen erhitzt ist, lässt man einen Strahl des kochenden Wassers auf das Pulver gehen und fängt das Filtrat in einer kleinen Platin- oder Porzellanschale auf. Das Mundstück der Spritzflasche ist mit einer Kautschukröhre versehen, welche man beim Aufhören des Blasens mit der Hand zudrückt, damit das kochende Wasser den Mund nicht verbrühe. Man süsst vollständig aus, dampft die Salpeterlösung ein und bestimmt das Gewicht, nachdem man den trocknen Salpeter bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt hat. Die Differenz gibt Kohle + Schwefel.

Nachdem das Filtrum getrocknet ist, zieht man den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff oder Schwefelammonium aus und erhält als Rest die Kohle bei 100° getrocknet nach Abzug des Filtrums. Der Schwefel kann durch Verdampfen der Lösung oder aus der Differenz erhalten werden.

Den Schwefel bestimmt man wohl auch durch Oxydation. Man mischt 1 Thl. Pulver mit gleichviel trocknem kohlensauren Natron, ebensoviel reinem Salpeter und 6 bis 8 Thln. Chlorkalium. Man erhitzt das Gemenge vorsichtig in einem Platintiegel bis die Masse ruhig fliesst und weiss geworden ist. Nach dem Erkalten löst man in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Der einmal geglühte

---

[1]) Vergl. Bunsen und Schischkoff, Poggend. 102, 321; Linck in Annal. d. Chem. u. Pharm. 109, 53; Fresenius, Anleitung etc. 5. Aufl. S. 765, und besonders: Theodor Poleck über die chemische Natur der Minengase, Berlin 1867, bei Mittler.

Digitized by Google

schwefelsaure Baryt wird noch einmal mit Salzsäure behandelt und nach dem zweiten Glühen und Erkalten gewogen.

Oder nach Linck: Man zieht zuerst den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff aus, dann den Salpeter durch Wasser und bestimmt beide einzeln; die Kohle als Rest oder durch eine Verbrennungsanalyse, welche wohl kaum die Mühe lohnt.

Der ausgezogene Salpeter kann auf Chlor und Schwefelsäure geprüft werden.

Zeolithe.

Es sind dies natürliche Silicate, welche Wasser als Bestandtheil enthalten, und ausserdem Thonerde, Alkalien und Erden. Das Wasser spielt die Rolle einer Basis und sie sind im natürlichen Zustande sehr basische Silicate, welche sich sämmtlich im gepulverten Zustande durch blose Behandlung mit Salzsäure zersetzen lassen, einige kalt, die anderen in der Wärme. Die Kieselerde scheidet sich in denjenigen, welche wenig Kieselerde enthalten, gallertartig aus oder bleibt bei verdünnten Säuren gelöst; bei jenen, welche mehr Kieselerde enthalten, im sandigen Zustande.

Das Wasser kann selbst aus den ganzen Krystallen durch Hitze ausgetrieben werden, weil es in chemischer Verbindung enthalten ist und weil von aussen nach innen durch Entweichen des Wassers Kanäle entstehen, durch welche das nachrückende Wasser entweichen kann. Es unterscheidet sich also wesentlich von dem kleinen Wassergehalt der Augite, Hornblenden, Feldspathe, Granite, Grünsteine etc., welches als flüssiges Wasser in engen vollkommen umschlossenen Hohlräumen, Poren, enthalten ist und nur durch Sprengen derselben, durch Hitze oder durch Schmelzen ausgetrieben werden kann. Um zu begreifen, wie der Granit bei der Schmelzhitze des Feldspathes noch $1^1/_2$ Proc. Wasser zurückhalten könne, oder wie in Phonolithen der Feldspath innig gemengt mit Zeolithen, welche 10 bis 14 Proc. chemisch gebundenes Wasser enthalten, bestehen könne, muss man Plutonist sein. Durch Austreiben des Wassers aus den Zeolithen ist ihre ganze Zusammensetzung geändert. Die Kieselerde bleibt nun mit dem vorhandenen Antheil feuerbeständiger Basen zurück und bildet damit höhere Silicate, welche durch Salzsäure nicht mehr zersetzt werden. Aus diesem Grunde muss man zur Wasserbestimmung und zur Analyse der Zeolithe verschiedene Mengen Substanz verwenden. Die Wasserbestimmung geschieht gewöhnlich durch Gewichtsverlust gewogener Mengen im bedeckten Platintiegel, kann aber auch direct geschehen durch Aufnahme des Wassers in einer Chlorkalciumröhre, in welchem Falle die Wasseraustreibung aus grobem Pulver im Schiffchen

Digitized by Google

in einer Verbrennungsröhre stattfindet, und wo durch einen Aspirator zuletzt ein Strom trockner Luft über die Substanz nach der Chlorkalciumröhre hingeführt wird.

Zur Analyse wird feines Pulver angewendet und dasselbe mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne gebracht, dann aber eine Zeit lang etwas höher erhitzt, um allen Gehalt an Wzsser auszutreiben. Ohne diese Vorsicht löst sich immer etwas Kieselerde und findet sich dann in allen Niederschlägen. Man pflegt auch die Eindampfung zur Trockne mit frischer Säure zweimal vorzunehmen. Die mit Salzsäure aufgeweichte Kieselerde wird in bekannter Weise ausgewaschen, getrocknet und nach vorsichtigem Glühen erst bei bedecktem, dann bei offenem Tiegel, nach dem Erkalten über Chlorkalcium, gewogen.

Aus dem Filtrat wird Thonerde und Eisenoxyd kochend durch Ammoniak gefällt, beide in bekannter Weise getrennt und bestimmt.

Aus dem Filtrat von der Thonerde wird Kalk mit oxalsaurem Ammoniak, aus diesem Filtrat Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak gefällt, wenn keine Alkalien vorhanden sind.

Sind Alkalien, aber keine Erden vorhanden (Mesotyp), so wird das Filtrat von der Thonerde eingedampft und als Chlormetall, nach Verflüchtigung des Salmiaks, nach Gewicht bestimmt. Hierin ist nur durch Chlorplatin das Kali zu bestimmen, wenn solches vorhanden.

Sind Alkalien und Erden zugleich vorhanden, so wird das Filtrat von der Thonerde zur Trockne gebracht, der Salmiak verflüchtigt und der Rest mit festem kohlensaurem Ammoniak und flüssigem Ammoniak behandelt. Dadurch werden Kalk und Bittererde, letztere als Doppelsalz, gefällt und nur die Alkalien lösen sich auf. Das Auswaschen geschieht mit gesättigter Lösung von kohlensaurem und reinem Ammoniak. Die beiden Erden werden durch oxalsaures Ammoniak getrennt, die Chloralkalimetalle durch Glühen bestimmt.

Augit, Hornblende.

Beide sind annähernd Monosilicate von Eisenoxydul, Kalk, Bittererde mit oder ohne Thonerde. Ueber ihre atomistische Formel ist man unsicher, weil der oft vorhandene, oft fehlende Gehalt an Thonerde sich jeder Berechnung entzieht. Die in Felsarten (Basalt, Dolerit, Diorit, Syenit etc.) vorkommenden Augite und Hornblenden sind sämmtlich thonerdehaltig. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser, aber wohl in Poren eingeschlossenes. Vor dem Schmelzen lassen sie sich nicht durch Digestion mit Salzsäure zersetzen, obschon etwas Eisen als Oxydoxydul

Digitized by Google

ausgezogen wird; ob sie nach dem Schmelzen sich ganz in Salzsäure aufschliessen lassen, ist nicht genügend festgestellt. Mitscherlich schmolz den Basalt auf einem Platindraht in der Knallgasflamme und fand ihn nachher vollkommen zersetzbar durch Säure; ebenso der im Kupolofen geschmolzene und zu Figuren und Geräthen ausgegossene Basalt. Durch Schmelzen nimmt ihr specifisches Gewicht, wie aller Silicate, bedeutend ab.

Da sie keine Alkalien enthalten, wenn kein Feldspath eingemengt ist, so können sie mit Alkalien aufgeschlossen werden. Dies geschieht im Platintiegel mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, dessen Schmelzbarkeit man noch durch einen Zusatz von Chlorkalium und Chlornatrium erhöhen kann.

Die Analyse ist dann wegen Abwesenheit der Alkalien sehr einfach. Nach Abscheiden der Kieselerde fällt man mit Ammoniak, trennt Eisenoxyd und Thonerde durch Kali und bestimmt im Filtrat Kalk und Bittererde in bekannter Weise.

Feldspath.

Unter diesem Namen versteht man im Allgemeinen den eisenfreien Bestandtheil der krystallinischen Silicat-Felsarten, wie Granit, Syenit, Basalt, Dolerit etc. Unter den Feldspathen finden wir die höchste in der Natur vorkommende Kieselungsstufe, nämlich das Trisilicat, im Orthoklas und Albit, dann aber auch unsichere aber jedenfalls niedrigere Kieselungsstufen im Labrador, Oligoklas. Was der Anorthit als Monosilicat in dieser Gruppe zu schaffen habe, ist noch nicht ermittelt. Alle höheren Feldspathe lassen sich wegen ihres hohen Gehaltes an Kieselerde durch Säuren nicht aufschliessen, der Labrador wohl in einigen Modificationen. Da die Feldspathe immer Alkalien enthalten, so wird ihre Analyse sehr verwickelt, weil man zwei Aufschliessungen nöthig hat, eine mit Fluorwasserstoff, um die Alkalien zu bestimmen, und eine mit Alkalien, um alle Bestandtheile ausser den Alkalien zu bestimmen, oder um alle Bestandtheile in einer Arbeit zu erhalten, eine Aufschliessung mit kohlensaurem Baryt und etwas Chlorbaryum.

Da in den meisten Fällen Kali und Natron zugleich vorkommen, so tritt noch eine Trennung beider Alkalien oder eine Bestimmung des Kalis allein hinzu.

Die Aufschliessung mit kohlensaurem Kali und Natron geschieht in bekannter Weise: Abscheidung der Kieselerde, Fällung der Thonerde mit wenig Eisenoxyd, Bestimmung des Eisenoxyds in dem gewogenen Gemenge, um die Thonerde durch Abzug zu erhalten.

Digitized by Google

Die Aufschliessung zum Bestimmen der Alkalien und der Thonerde geschieht mit flüssiger Flusssäure, Fluorammonium oder Fluorbaryum unter Zuziehung von Schwefelsäure in Platinschalen. Jedes Silicat, welches durch Fluorverbindungen aufgeschlossen werden soll, muss vorher im fein gepulverten Zustande einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden sein. Man bringt das gewogene Pulver in einen kleinen aber dickwandigen Platintiegel, setzt diesen mit Magnesia oder Asbest in einen hessischen Tiegel ein, verschmiert den Deckel des letzteren und setzt das Ganze einer sehr lange dauernden Kirschrothglühhitze in einem Windofen aus, ohne dass das Pulver gerade zum Schmelzen kommt. Es geht durch dieses Glühen die krystallinische Form der Kieselerde im Feldspath in die amorphe über, und das specifische Gewicht des Feldspathes nimmt um 0·250 ab, indem das Volumen um das gleiche Verhältniss zunimmt. Ich habe diesen Gegenstand ausführlich in Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. Bd. 7, S. 291, besprochen. Der Grund, warum so viele Aufschliessungen krystallinischer Silicate, des Granats, Idocrases, Turmalins, Axinits und anderer durch Flusssäure unvollkommen blieben, lag eben in der dichten Beschaffenheit dieser Kieselverbindungen, welche durch anhaltendes schwächeres Glühen in gleicher Weise gebrochen wird, wie durch kürzeres aber stärkeres Glühen. Vollständiges Schmelzen wirkt natürlich noch kräftiger, allein man kann dann die Masse nicht mehr ohne Verlust aus dem Tiegel loslösen und hat oft grosse Mühe, sie überhaupt wieder herauszubringen; jedenfalls ist die erste Wägung verloren, oder man kann nur den Gewichtsverlust durch die Erhitzung, welche von dem ausgetriebenen Wasser herrührt, bestimmen. Diese Bestimmung kann man jedenfalls machen und davon das Resultat notiren. Gewöhnlich beträgt der Wassergehalt zwischen 1 bis 2 Proc. Das aneinander gefrittete Pulver wird noch einmal zerrieben und dann der Behandlung mit Flusssäure ausgesetzt, die jetzt sehr leicht und kräftig wirkt, und es bleiben keine durch Rühren mit Glasstäben fühlbare Körner zurück. Die Zersetzung mit Flusssäure und Fluorammonium bewirkt man in der Platinschale, womöglich im Freien, oder unter dem Abzugskasten, dessen Scheiben aber dadurch auch leicht angegriffen und getrübt werden. Nachdem man mit Schwefelsäure zur Trockne abgedampft hat, um alle Flusssäure zu vertreiben, wird wieder in Wasser mit Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak Thonerde und kleine Mengen Eisenoxyd gefällt, und das Filtrat eingedampft und jetzt schwefelsaures Kali und Natron erhalten. Um hieraus Kali und Natron zu bestimmen, wendet man gewöhnlich die indirecte Analyse an, indem man die Salze durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak neutral macht und die Schwefelsäure mit Barytsalzen bestimmt.

Wenn der Feldspath Kalk enthält, so entsteht durch Schwefelsäure Gyps, welcher sich theilweise löst, grösstentheils aber zurückbleibt. In diesem Falle zersetzt man den Rückstand mit kohlensaurem und reinem Ammoniak, wodurch nur die Alkalien ausgezogen werden, sammt der

Digitized by Google

Schwefelsäure, alles übrige bleibt zurück; dieser Rest wird dann in Salzsäure gelöst; Thonerde und Kalk werden in bekannter Weise getrennt.

Viel einfacher geht die Arbeit, wenn man die Schwefelsäure vermeidet und die Fluorverbindungen mit Salzsäure zersetzt, oder wenn man gleich, nach Al. Mitscherlich, das geglühte Pulver mit Flusssäure und Salzsäure zersetzt, zur Trockne verdampft, mit kohlensaurem und reinem Ammoniak die Alkalien auszieht, die als Chloride gewonnen werden, und den Rest wie oben behandelt.

In ganz gleicher Weise wie die Feldspathe werden die krystallinischen Silicatfelsarten, die Granite, die Melaphyre und Phonolithe, analysirt. Diese en bloc Analysen haben zwar keinen wissenschaftlichen Werth, weil man drei bis sechs Mineralien in unbekannten Mengen darin hat, weil einzelne Bestandtheile, wie Kalk, Eisenoxydul, oft von zwei bis drei Mineralien herrühren. Dagegen ist oft der Gehalt an Kali von Interesse, um zu wissen, ob ein solches Gestein durch seine Verwitterung dem Boden Stoffe abgeben könne, die beim Ackerbau nützlich sind. In diesem Falle kann man die Analyse auch auf diesen Bestandtheil beschränken und wählt dazu auch die einfachste Methode: Schmelzen mit Kalkhydrat und Chlorkalcium, Ausziehen mit kohlensaurem und reinem Ammoniak, Abscheiden der Kieselerde und Bestimmung des Kalis durch Chlorplatin.

Kohlensäure.

I.		II.	
Gramme Kohlensäure	sind gleich Cubikcentimeter bei 0° C. u. 760 mm	Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung	sind gleich Cubikcentimeter Kohlensäure bei 0° C. u. 760 mm
1	508·48	1	1·119
2	1016·96	2	2·237
3	1525·45	3	3·356
4	2033·92	4	4·475
5	2542·40	5	5·593
6	3050·88	6	6·712
7	3559·36	7	7·830
8	4067·84	8	8·949
9	4576·32	9	10·068

Digitized by Google

1. Gebundene Kohlensäure nach Gewicht.

In den chemischen Laboratorien werden zwei im Prinzip verschiedene Methoden der Kohlensäurebestimmung nach Gewicht angewendet:

1. Durch Entwickelung derselben und Vertreibung im wasserleeren Zustande: Gewichtsverlustmethode.
2. Durch Absorption im wasserleeren Zustande in einem passenden Körper: Gewichtszunahme- oder directe Methode.

Beide Methoden haben gewisse Vorzüge und Nachtheile. Die Gewichtsverlustmethode ist am leichtesten in der Ausführung, und die Erfindung von einigen Dutzend dazu dienlicher Apparate beweist, dass sie sich der bedeutendsten Anwendung erfreut. Die dazu gehörigen Apparate sind etwas schwerer als die bei der zweiten Methode und haben grössere Oberflächen.

Die Absorptionsmethode gestattet den ganzen Entwickelungsapparat abzutrennen und nur die Absorptionsröhren zu wägen. Letztere Methode wurde von Kolbe wieder hervorgezogen und von Fresenius in gleichem Sinne befürwortet.

Es ist nicht zu leugnen, dass beide Methoden gleich richtige Resultate geben können und auch bei den Beleganalysen gegeben haben; dagegen bietet die Verlustmethode eine viel grössere Sicherheit dar, dass kein grosser Fehler begangen worden ist. Es ist nämlich viel leichter und sicherer, die ganze Menge der vorhandenen Kohlensäure aus einem Gefässe herauszutreiben, als sie in ein bestimmtes Gefäss hineinzutreiben. Wenn durch Diffusion oder kleine Undichtheiten Kohlensäure an einer unrichtigen Stelle entweicht, so beträgt bei dem ersten Verfahren der Fehler nur die Menge der mitgenommenen Feuchtigkeit, bei dem zweiten aber die ganze Summe der entwichenen Kohlensäure. Ebenso wenn Kohlensäure in dem Luftraume des Entwickelungsgefässes zurückbleibt, so ist beim ersten Verfahren der Fehler nur der Unterschied des specifischen Gewichtes der Kohlensäure und der atmosphärischen Luft, im zweiten Falle aber die ganze Summe der zurückgebliebenen Kohlensäure. Wenn man bedenkt, dass die Gewichtsverlustmethode, in der rohesten Art ausgeführt, in einem offenen Becherglase mit daneben stehender Säure [1]) und ohne alle Wasserkorrection ganz erträgliche Resultate gibt, so ist keine Frage, dass sie die grössten Garantien der Richtigkeit in sich trägt, und nachdem die Technik auch Wagen hergestellt hat, welche bei ansehnlicher Belastung noch kleine Gewichte anzeigen, so möchte diese Methode das bisher behauptete Uebergewicht auch ferner bewahren.

Von den dazu verwendeten Apparaten, welche alle auf die Austrock-

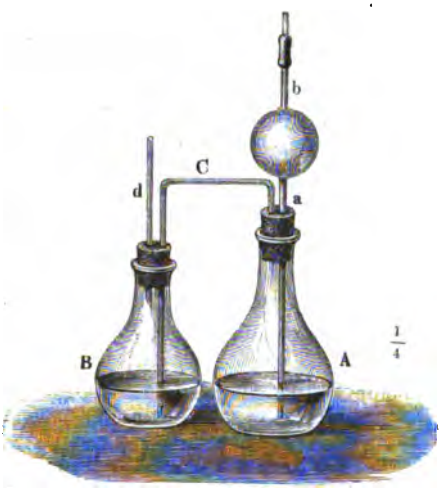
[1]) 4 g carrarischer Marmor entwickelte auf diese Weise in bedecktem Becherglase und daneben stehendem Gefässe mit der Säure 1·771 g CO_2 statt 1·760 g, welche die Formel erfordert.

Digitized by Google

nung der Kohlensäure vor dem Entweichen Bedacht nehmen, sollen hier nur die zweckmässigsten aufgeführt werden.

Der Fresenius-Will'sche Apparat hat eine grosse Verbreitung gefunden. Seine Konstruction erhellt aus Fig. 124. In die Flasche *A* kommt die kohlensäurehaltige Substanz mit Wasser, und die Flasche *B* ist mit koncentrirter Schwefelsäure gefüllt. Im ursprünglichen Plane war die Kugel bei *a* nicht vorhanden, sondern die kurz abgeschnittene Glasröhre mit einem Wachspfropf geschlossen. Es wurde an dem Ende *d* gesaugt, wodurch Luft aus *A* in *B* und nachher Schwefelsäure aus *B* in *A* überging und hier die Zersetzung bewirkte. Es musste die Kohlensäure durch die Schwefelsäure in *B* eintreten, hier ihren Wassergehalt abgeben und bei *d* entweichen. Die Anwendung der Schwefelsäure ist nur bei Soda und Pottasche passend, aber auch hier die Entwickelung der Kohlensäure durch die Erhitzung der Flüssigkeit in *A* so stürmisch, dass sie zu rasch durch *d* entweicht. Es ist deshalb zweckmässiger die Kugel bei *a* anzubringen, dies Ende mit einem Stückchen Kautschukrohr zu versehen und dies mit einem kleinen Glasstabe oder Quetschhahn zu schliessen. Man saugt vorher gewöhnliche reine Salzsäure in diese Kugel, verschliesst die Oeffnung und sieht zu, ob keine Tropfen Salzsäure von selbst ausfliessen. Umfasst man die Kugel mit der warmen Hand, so treten einige Tropfen Salzsäure aus, und nach dem Erkalten zieht sich eine Luftblase in das untere Ende der Röhre, wodurch ein unfreiwilliges Tropfen vor dem Abwägen verhindert wird. Man tarirt nun den ganzen Apparat. Wenn man die den schliessenden Glasstab umgebende Kautschukröhre seitwärts quetscht, so bildet sich eine Falte, durch welche Luft eintreten kann, und der entsprechend fliesst unten Salzsäure in den Apparat. Man kann in dieser Weise die Säure sehr langsam einfliessen lassen, wodurch die Austrocknung des Gases um so sicherer vor sich geht. Nachdem alle Säure eingeflossen ist, saugt man nach Oeffnung der Kautschukröhre bei *a* an dem Ende *d*, um alle Kohlensäure herauszuziehen und wägt nun den Gewichtsverlust.

Fig. 124.



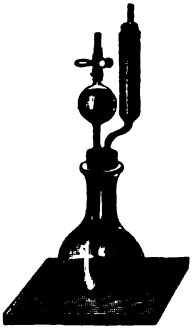
Fresenius-Will'scher Kohlensäureapparat.

Bei Analysen von Dolomit, Galmei, Spatheisenstein, Braunspath muss die Flüssigkeit in *A* erwärmt werden, und das Wägen darf nicht vor dem vollständigen Erkalten auf die Zimmertemperatur stattfinden. Man saugt

Digitized by Google

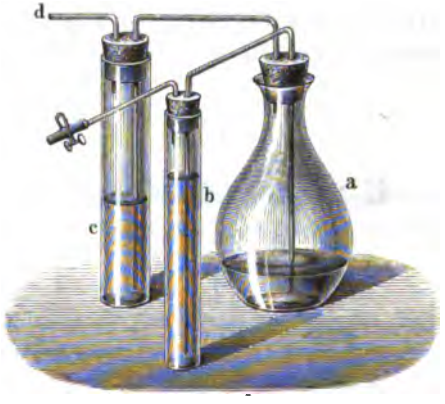
nach dem Wägen nochmal Luft durch, um zu sehen, ob sich das Gewicht nicht mehr verändert. Der Apparat ist im Ganzen etwas schwer wegen der grossen Menge Schwefelsäure, und man kann ihn dadurch leichter machen, dass man die Schwefelsäure in eine dünne und lange Flasche bringt, oder dass man sie durch ein Chlorkalciumrohr ersetzt, wie in Fig. 125 dargestellt ist. Auch ist die Kugelröhre durch einen Quetschhahn hier geschlossen. Dieser Apparat ist sehr leicht und gibt sehr genaue Resultate, wenn nicht gekocht werden muss. Der einzige Nachtheil besteht in dem möglichen zufälligen Ausfliessen einiger Tropfen Säure, ehe man gewogen hat, und wovon man auch keine Kenntniss haben kann, wenn man es nicht zufällig beobachtet hat. Um auch diesen Vorwurf zu vermeiden, habe ich folgenden sehr einfachen Apparat construirt, welcher gestattet, mit der grössten Ruhe und Sicherheit zu wägen. In Fig. 126 ist *a* die Zersetzungsflasche von etwa 100 cbcm Inhalt, 95 mm hoch und etwa 55 mm Dicke im Bauche. Die Glasröhre *b* ist 95mm hoch und 15 mm im äusseren Durchmesser und dient zur Aufnahme der Salzsäure. Die Glasröhre *c* ist 95 mm hoch und 20 mm im äusseren Durchmesser und dient zur Aufnahme der koncentrirten Schwefelsäure, womit die Röhre nur etwa zur halben Höhe angefüllt wird. Die Röhre zwischen

Fig. 125.



Compendiöser Kohlensäureapparat.

Fig. 126.



Kohlensäurebestimmungsapparat.

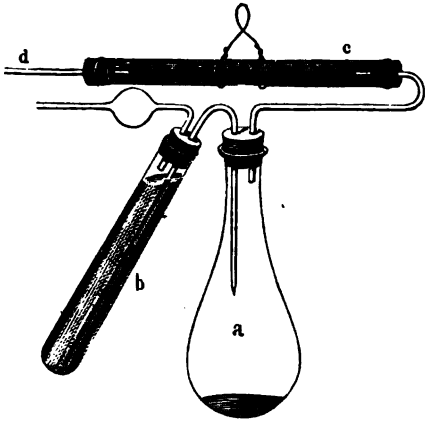
a und *b* geht in beiden Gefässen bis nahe an den Boden, dagegen die Röhre zwischen *a* und *c* geht blos in der Schwefelsäure, *c*, bis nahe an den Boden und endigt in *a* dicht unter dem Stopfen. Es ist zweckmässig, sich vorher doppelt gebohrte Kautschukstopfen auszusuchen und danach die Röhren und ihre Verbindungen zu richten. Nachdem die gewogene Substanz mit etwas Wasser in *a* eingefüllt ist und die Röhre *b* mit Salzsäure, die Röhre *c* zur Hälfte mit koncentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, tarirt man den Apparat. Um die Entwickelung einzuleiten,

Digitized by Google

saugt man mit einer aufgesteckten Kautschukröhre an dem Ende *d* und öffnet gleichzeitig den Quetschhahn an *b* durch Druck. Es steigt dann Salzsäure aus *b* in *a* über. So lange die Röhre zwischen *a* und *b* noch ganz mit Salzsäure gefüllt ist, wirkt sie nicht als Sicherheitsröhre in *a*, weil in *b* der Zug abwärts geht. Man lässt den Quetschhahn sogleich wieder los, wodurch *b* ganz geschlossen ist. Die Kohlensäure muss nun durch die Schwefelsäure in *c* entweichen. Nachdem alle Säure aus *b* in *a* hinüber gezogen, wird die Zersetzung in *a* durch gelindes Erwärmen, so lange sich sichtbare Gasbläschen losreissen, vollendet. Man saugt an *d* alle Kohlensäure aus und macht dann die Wägung. Am sichersten geschieht dies durch einen regelmässigen Aspirator, wozu jeder Gasometer verwendet werden kann und auch der weiter unten bei der Analyse der Meteorite beschriebene und abgebildete. In diesem Falle legt man auch eine provisorische Chlorkalciumröhre an die Röhre *b* an der Stelle an, wo der Quetschhahn steht, und entfernt diesen, während ein Strom trockner Luft durch den Apparat geht. Erst nachdem das Gefäss *a* wieder ganz auf die Temperatur der Umgebung zurückgegangen ist, wird gewogen, jedenfalls erst nach einer Stunde. Um sich von der wirklichen Natur der Kohlensäure zu überzeugen, kann man an *d* ein Absorptionsgefäss mit Barytwasser anlegen, in welchem der weisse Niederschlag von kohlensaurem Baryt über die Natur des Gases entscheidet.

Der Apparat Fig. 127 von Heinrich Rose bietet ebenfalls alle Vortheile dar, kann in jeder Grösse dargestellt werden und ist zum Aufhängen an das Häkchen der Wage bestimmt. Die Röhre *b* ist mit mässig starker Salzsäure gefüllt, *a* enthält die Substanz, und *c* ist mit Chlorkalcium gefüllt. An das Ende *d* wird der Aspirator angelegt, während man an das darunter befindliche Ende von *b* ein provisorisches Chlorkalciumrohr ansetzt, welches nicht mit gewogen ist. Der von Bunsen [1]) zuletzt beschriebene Apparat ist eine Modification des Rose'schen.

Fig. 127.



Rose's Kohlensäureapparat.

Die eben beschriebenen Apparate haben einen gemeinschaftlichen Fehler, dass die Zulassung der Säure nicht ruhig und sicher genug vor sich geht, besonders bei jenen, wo die Säure übergesaugt wird. Die Entwickelung der Kohlensäure geht dann zu stürmisch vor sich und

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 403.

Digitized by Google

ihre Austrocknung ist unsicher. Um dies zu vermeiden habe ich an dem ursprünglichen Apparate von Fresenius und Will einen Glashahn angebracht, so dass dieser jetzt allen Anforderungen entspricht und bei Proben die genauesten Resultate, sehr häufig im Atomgewichte, gegeben hat.

Zwei kleine Kölbchen von 50 mm Durchmesser und 60 mm Höhe sind in der abgebildeten Weise durch eine Glasröhre in Verbindung. Die Kugelröhre, welche die Salzsäure enthält, ist mit einem Glashahn versehen, welcher die tropfenweise Zulassung derselben gestattet. Das zweite Kölbchen enthält koncentrirte Schwefelsäure mit etwas Nordhäuser versetzt, oder blos letztere, und zum Ueberfluss sitzt noch eine Röhre mit entwässertem Kupfervitriol darauf. Beim Gebrauche bringt man zuerst Wasser durch einen spitzen Trichter in die Kugel und lässt dasselbe bis an den Glashahn ablaufen, so dass der untere Theil der Kugelröhre vom Hahn abwärts mit Wasser gefüllt ist; man schliesst den Hahn und giesst starke aber nicht mehr rauchende Salzsäure darauf, jedenfalls in etwas überschüssiger Menge.

Fig. 128.

Kohlensäureapparat des Verfassers.

Man bringt nun die gewogene Substanz mit etwas Wasser in das Kölbchen, setzt den ganzen Apparat auf die Wage und gleicht ihn auf der Schale links mit Granaten oder trocknem Seesand aus. Dann dreht man den Hahn sehr wenig, so dass erst das Wasser und später die Salzsäure tropfenweise mit längeren Pausen ausfliesst. Sobald die Kohlensäureentwickelung so ruhig vor sich geht, dass die Blasen einzeln und zählbar durch die Schwefelsäure gehen, überlässt man den Apparat sich selbst, ohne ihn zu berühren. Nach einer Stunde oder später findet man die Säure ausgeflossen und die Zersetzung vollendet. Man hat nur noch die in der Flüssigkeit absorbirte und in den Hohlräumen enthaltene Kohlensäure zu entfernen. Zu diesem Zwecke verbindet man das Knieröhrchen der Kupfervitriolröhre mit einem Aspirator und die Spitze der Säurekugel mit einem Chlorkalciumrohr oder einer Schwefelsäureflasche und lässt einen langsamen Strom trockner Luft durch den Apparat gehen. Bei Erwärmung des Zersetzungskölbchens erhält man regelmässig etwas

Digitized by Google

zu hohe Resultate, weil die äussere Fläche des Glases ihren hygroskopischen Zustand ändert. Wenn Erwärmung zur Zersetzung nothwendig ist, wie bei Spatheisen, Magnesit, kohlensäurehaltigen Basalten u. a., so erwärmt man das Zersetzungskölbchen mit Substanz und etwas Wasser vorher, ehe man die Tara nimmt. Nachdem eine halbe Stunde lang trockne Luft durchgesaugt ist, bestimmt man den Gewichtsverlust auf der bis dahin unberührten Wage.

Zu einer neuen Analyse hat man nur das Zersetzungskölbchen zu reinigen; die übrigen Theile können zu sehr vielen Analysen ohne Erneuerung verwendet werden. Die Kupfervitriolröhre lässt sich durch Erhitzen wieder austrocknen, was bei Chlorkalcium nicht angeht, da es schmilzt.

Es ist auffallend, wie grosse Mengen Substanz man in den kleinen Kölbchen von 55 cbcm Inhalt zersetzen kann. Die Kugel fasst 27 bis 28 cbcm und der ganz montirte Apparat mit Substanz und Säure wiegt zwischen 140 und 150 g. Hier einige Resultate.

4 g isländischer Doppelspath. Gewichtsverlust vor dem Aussaugen 1·680 g; kalt ausgesogen 1·760 g (richtig); warm ausgesogen 1·776 g.

4 g doppelt kohlensaures Natron kalt ausgesogen gaben 2·095 g CO_2; berechnet ebensoviel;

3·153 g frisch geglühltes kohlensaures Natron gaben 1·303 g CO_2 berechnet 1·308 g.

Eine früher von Persoz[1]), später von Vollhardt empfohlene Bestimmung der Kohlensäure durch Austreibung mittels schmelzenden doppelt chromsauren Kalis steht gegen die zuletzt beschriebene Methode bedeutend zurück. Soll sie im Platintiegel ausgeführt werden, so schliesst sie alle nicht absolut trockne, alle auf einem Filtrum befindliche Körper aus, und die Zersetzung der Karbonate von Erden ist sehr unsicher; soll sie in einer Glasröhre nach Art der organischen Analyse geschehen, so ist sie weit umständlicher und zeitraubender, als die Zersetzung durch Salzsäure, welche keinen einzigen Fall ausschliesst, und nachher auch keiner weiterer Prüfung, ob die Zersetzung vollständig sei, bedarf, welche Prüfung bei Persoz' Verfahren niemals fehlen darf und im Falle, dass sie einschlägt, das Object unbrauchbar gemacht hat.

Um die Kohlensäure direct zu bestimmen, kann man sich des Apparates Fig. 129 bedienen. Entwickelungsflasche und Kugel mit Salzsäure wie oben, dann folgt eine Chlorkalciumröhre und zuletzt eine Röhre mit Natronkalk. Dieser Apparat darf nach Ausführung des Versuches und Abkühlung nichts an Gewicht verloren und gewonnen haben. Die Ge-

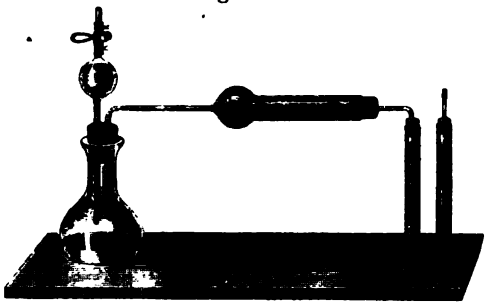
[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 83; Comptes rendus 33, 239; Dingl. polyt. Journ. 61, 440.

Digitized by Google

wichtszunahme der Natronkalkröhre gibt das Gewicht der absorbirten Kohlensäure.

Nach allem scheint die Kohlensäurebestimmung in fester Verbindung nach dem Gewichte grosse Vorzüge der Einfachheit und Schnelligkeit gegen alle titrimetrischen Methoden zu gewähren. Um sie mit grösster Sicherheit zu gebrauchen, macht man Probeversuche mit 3 bis 4 g reinem kohlensaurem Kalk, isländischem Doppelspath oder krystallinischem carrarischen Marmor und beobachtet Zeit und Bedingungen, wo die Wägung genau das richtige Quantum von 44 Proc. Kohlensäure anzeigt. Aehnliche Versuche macht man mit kleinen Mengen von kohlensaurem Kalk, von 0·2 bis 0·3 g. Die Richtigkeit des Resultates ist um so zweifelhafter, je kleiner die zu bestimmenden Mengen Kohlensäure sind, weil die unvermeidlichen Fehler von der Grösse des Volums und der Oberfläche der Apparate abhängen. Es muss deshalb der Apparat in einem richtigen Grössenverhältniss zur Probe stehen, d. h. möglichst klein und leicht sein.

Fig. 129.



Directe Wägung der Kohlensäure.

2. Gebundene Kohlensäure nach Volum.

Die Bestimmung des aus einer gegebenen kohlensauren Verbindung durch Säuren entwickelten Gases ist mit Anwendung des näher zu beschreibenden Apparates eine so ungemein leichte Operation, dass es nahe lag, dieselbe zu einer maassanalytischen zu gestalten, um daraus praktischen Nutzen zu ziehen. Hat man die in einem Körper enthaltene Kohlensäure entwickelt, so erhält man dieselbe mit Wasserdampf gesättigt unter einem bestimmten Drucke und von einer bestimmten Temperatur. Der Physiker bringt an dem gemessenen Volum die Korrectionen der Feuchtigkeit, des Barometerstandes und der Temperatur an um das Volum der Kohlensäure im trocknen Zustande bei 760 mm Druck und bei 0° C. zu erhalten. Wir suchen uns von diesen Korrectionen, welche zehnmal so-

Digitized by Google

viel Zeit als die Operation der Entwickelung und Messung hinwegnehmen, dadurch frei zu machen, dass wir gleich vorher oder nachher eine bestimmte Menge einer reinen kohlensauren Verbindung in demselben Apparate und unter genau denselben Umständen zersetzen, und das daraus entwickelte kohlensaure Gas messen. Wollen wir den Gehalt eines Körpers an Kohlensäure bestimmen, so nehmen wir zum Gegenversuch und als Titersubstanz eine solche Menge reinen kohlensauren Kalk, welcher annähernd ebensoviel CO_2 enthält, als die Probe selbst.

Wir haben nun zunächst den Zersetzungs- und Messapparat Fig. 129 genauer zu betrachten.

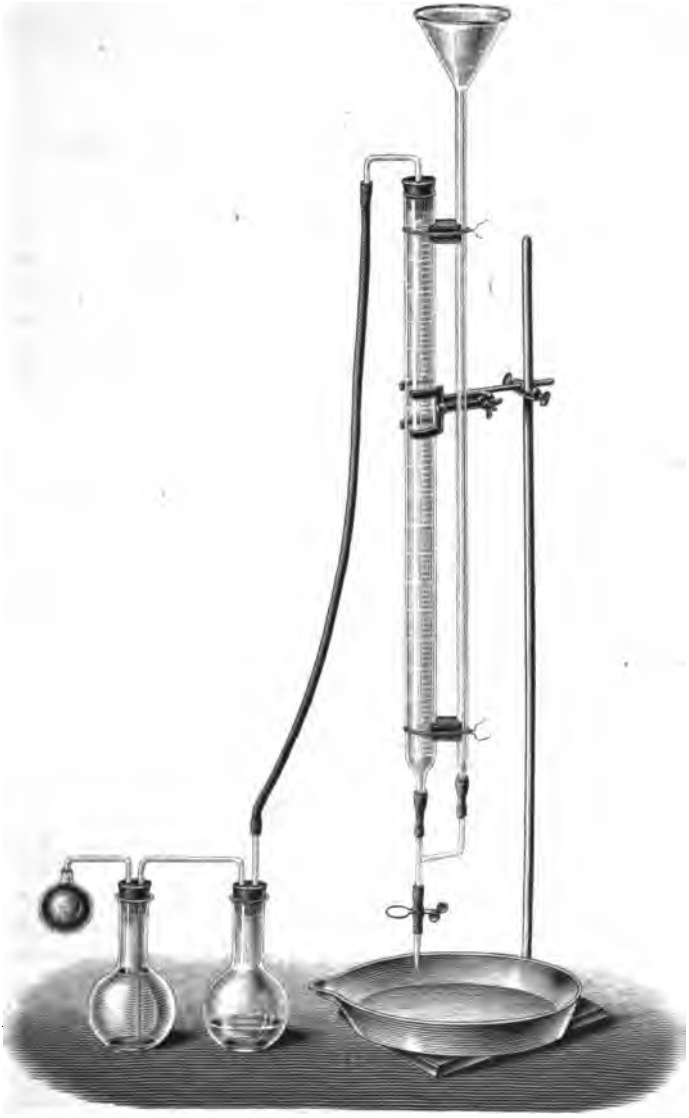
Zum Messen dient eine hochgradige Bürette von 150 bis 200 cbcm Inhalt in $^1/_5$ cbcm getheilt. Ihr oberes Ende ist durch einen Kautschukstopfen mittels der zweimal gebogenen Röhre mit einer Kautschukröhre in Verbindung, welche selbst an den Entwickelungsapparat befestigt ist. Letzterer ist in der einfachsten Form ein zylindrisches Gläschen von ungefähr 35 cbcm Inhalt und 20 mm weitem Halse. Durch den Hals kann eine kleine Glasröhre von 19 mm äusserer Weite eingelassen werden, welche eine Marke von 4 cbcm hat. Dieselbe nimmt bis an diese Marke die 4 cbcm Salzsäure auf, und sie kann in dem Gläschen aufrecht stehend gestellt werden. Die zu prüfende Substanz liegt trocken auf dem Boden des Entwickelungsapparates. Der in der Zeichnung von Fig. 130 angebrachte Zersetzungsapparat ist mehr für das Azotometer berechnet, kann aber auch, wenn die Kölbchen genügend klein sind, zum vorliegenden Zwecke benutzt werden.

Nachdem Substanz und Säure eingefüllt und die Verbindungen mit dem mit Wasser gefüllten Messapparat hergestellt sind, prüft man die Dichtigkeit des Ganzen. Man lässt durch den Quetschhahn Wasser auslaufen, bis es in der engeren Trichterröhre ziemlich tief steht, schliesst den Quetschhahn wieder und beobachtet, ob das Wasser in der engeren Röhre steigt. Geschieht das nicht, so ist der Apparat dicht. Man füllt durch den Trichter Wasser ein und lässt durch den Quetschhahn soviel auslaufen, dass der Stand des Wassers in beiden Röhren gleich ist, also die eingeschlossene Luft den atmosphärischen Druck des Tages hat. Die Trichterröhre muss eine innere Weite von mindestens 10 mm haben, damit Luft und Wasser aneinander vorbeikönnen. Man notirt zunächst den Stand des Wassers in der Messröhre, dann dreht man das Zersetzungsgläschen um, damit die Säure auslaufe. Die Entwickelung des Gases geht rasch vor sich und das Wasser steigt leicht bis in den Trichter. Man öffnet den Quetschhahn, und lässt das Wasser aus der Trichterröhre auslaufen, bis beide Oberflächen wieder in einer horizontalen Linie liegen und notirt den Stand in der Messröhre, welcher abzüglich des ersten Standes das Volum der Kohlensäure gibt. Es bleibt nur die salzsaure Lösung mit Kohlensäure gesättigt und dies bedingt einen kleinen Fehler, welcher in folgender Weise eliminirt werden kann. Da das Zersetzungsgläschen ganz mit Kohlensäure gefüllt ist, so beträgt

Digitized by Google

die absorbirte Kohlensäure immer die gleiche Menge, welche von der Temperatur, dem Barometerstand und der Menge der Flüssigkeit abhängt.

Fig. 130.



Kohlensäurebestimmung.

Nehmen wir immer die gleiche Menge Salzsäure und halten auch die

Digitized by Google

Temperatur gleich, so kann man die Wirkung des Luftdruckes ausser Acht lassen. Um den konstanten Fehler zu finden, prüft man ungleiche Mengen kohlensauren Kalkes und berechnet daraus den Fehler.

Beispiel: 0·2 *g* kohlensaurer Kalk gaben 44·2 cbcm CO_2; 0·5 *g* gaben 116·2 cbcm. Setzen wir den konstanten Fehler $= x$, so ist:

$$\frac{44{\cdot}2 + x}{116{\cdot}2 + x} = \frac{0{\cdot}2}{0{\cdot}5}$$

woraus: $$0{\cdot}5\ (44{\cdot}2 + x) = 0{\cdot}2\ (116{\cdot}2 + x),$$

oder: $$22{\cdot}1 + 0{\cdot}5\ x = 23{\cdot}24 + 0{\cdot}2\ x$$

$$0{\cdot}3\ x = 1{\cdot}14, \text{ woraus } x = 3{\cdot}8.$$

Es wären also jeder Messung 3·8 cbcm hinzuzuaddiren, und führt man das aus, so ist 44·2 + 3·8 = 48 und 116·2 + 3·8 = 120 und 48 : 120 = 0·2 : 0·5, also das Verhältniss richtig. Allgemein, wenn man das kleinere Gewicht mit *p* (parvus) und das grössere mit *m* (magnus) bezeichnet und die entsprechenden Mengen Kohlensäure *K* (klein) und *G* (gross) nennt, so ist:

$$x = \frac{p\,G - m\,K}{m - p}.$$

An einem anderen Tage war der konstante Fehler 4·5 cbcm und 0·5 *g* Doppelspath entwickelten 118 cbcm Kohlensäure.

Mit diesen Angaben sollten 0·3 *g* Doppelspath, welche 69·5 cbcm CO_2 entwickelten, bestimmt werden.

118 + 4·5 macht 122·5 cbcm; und die 69 cbcm + 4·5 geben 73·5 cbcm. Nun ist 122·5 : 0·5 = 73·5 : *x*; woraus:

$$x = \frac{36{\cdot}75}{122{\cdot}4} = 0{\cdot}3;$$

also genau die genommene Menge.

Als Titersubstanz hat man gekörnten Doppelspath oder ebensolchen carrarischen Marmor in Glasröhrchen zu 0·5 *g* vorher abgewogen. Man stösst den Marmor in einem blanken Mörser zu feinem Pulver und schlägt durch ein Messingdrahtsiebchen hindurch, bis alles durchgegangen ist. Dann schlägt man dieses Pulver auf einem noch feineren Siebe ab, durch welches blos der Staub durchgeht. Das auf dem Siebe Bleibende hat die Beschaffenheit von feinem Schiesspulver, und läuft glatt von schwarzem Papier oder dem Wägeschiffchen ab. Es dürfen keine grössere Körnchen darin enthalten sein, welche längere Zeit zur Auflösung erfordern, und dadurch eine Absorption in der Messröhre veranlassen würden. Sobald eine gewogene Menge der feingepulverten Probe durch die Säure zersetzt ist und das Wasser in beiden Röhren im Gleichgewicht steht, dauert es 5 bis 6 Minuten, ehe man die erste Spur von Absorption, d. h. Steigen der Flüssigkeit, in der Messröhre bemerkt. Man hat also gleich abzulesen, wenn die Flüssigkeit einmal stillesteht. Um der Ab-

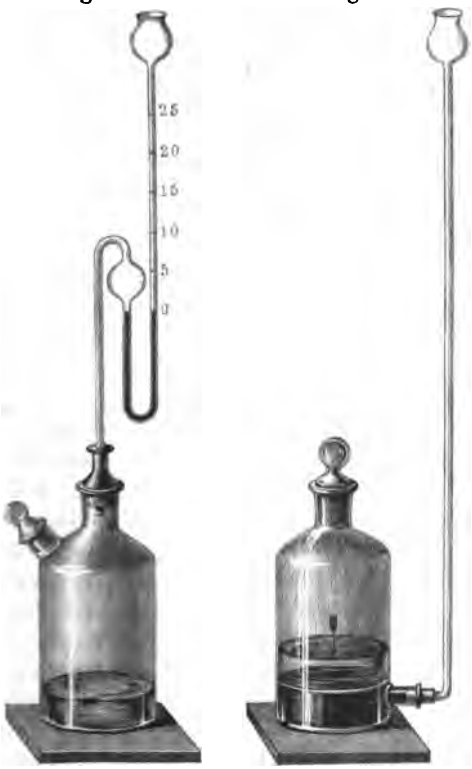
Digitized by Google

sorption entgegenzuwirken, habe ich das Wasser mit einer Schichte Petroleum bedeckt, auch Salzlösungen angewendet, aber ohne merkbaren Nutzen, da man reichlich Zeit hat, vor jeder merkbaren Absorption den Stand zu notiren.

Es gibt ferner noch ein einfaches Mittel die Richtigkeit der Analyse zu sichern. Man nimmt nach Ausspruch des ersten Versuches eine solche Menge der Probe, dass sie annähernd ebensoviel CO_2 entwickelt, wie das halbe Gramm Marmor. 1 g NO_5 Marmor gaben 118 cbcm CO_2; 1 g Lös, der auf kohlensauren Kalk untersucht werden sollte, gab 36·6 cbcm CO_2, wir haben also $36{\cdot}6 : 1 = 118 : x$; also $x = \frac{118}{36{\cdot}6} = 3{\cdot}2$ g. Man wägt also 3·2 g Lös ab, entwickelt die CO_2 und berechnet die jetzt nur kleine Abweichung beider Zahlen auf den Titer des Marmors.

Die meisten Analysen dieser Art betreffen kohlensauren Kalk in Mergel, Lös, Ackererde, Knochenkohle, Kesselstein und man erhält den kohlensauren Kalk sogleich als solchen, wenn man mit Marmor den Titer genommen hat. Die nun in der Wärme zersetzbaren Mineralien, wie Spatheisen, Magnesit, Dolomit, Galmei eignen sich bssser zur Gewichtsanalyse mit dem Apparate auf S. 515.

Fig. 131. Fig. 132.



Dr. Pinkus' Apparat.

Ein anderes Prinzip zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Kalksteinen, Erden, Mergel und dergl. ist von Dr. Pinkus vorgeschlagen worden. Er misst die Spannung der entwickelten Kohlensäure durch eine gehobene Quecksilbersäule bei gleichbleibendem Volum, während in dem vorhin beschriebenen Apparate dies Volum bei gleichbleibender Spannung gemessen wird.

Der Apparat von Pinkus besteht aus einer zweihalsigen Flasche Fig. 131), von denen der eine fast horizontal steht und mit einem sehr

Digitized by Google

gut schliessenden Glasstöpsel geschlossen ist. Auf dem geraden Halse sitzt mittelst einer eingekitteten Hülse mit Ueberwurfschraube und Konus ein an beiden Seiten offenes Barometerrohr mit Glaskugel in der Mitte. Die herabreichenden Schenkel dieser Glasröhre sind mit Quecksilber bis über die Kugel gefüllt. An der Flasche befindet sich eine horizontale Marke, bis zu welcher die Flasche mit Salzsäure oder Salpetersäure gefüllt ist. Sie ist dann für 15 bis 20 Versuche in Ordnung.

Eine denselben Zweck erreichende Konstruction ist in Fig. 132 (a. v. S.) abgebildet. Die grosse Flasche enthält selbst das Quecksilber, und dies wird durch den Druck des entwickelten Gases in die Glasröhre hineingetrieben. Auf dem Quecksilber liegt eine Schicht starker aber nicht rauchender Salzsäure bis zu einem Striche. Man misst die Quecksilbersäule von dem Niveau in der Flasche bis zu der Höhe in der Glasröhre nach Millimetern aus, und erhält so den Druck des Gases. Der Versuch wird in der Art angestellt, dass man die zu untersuchende abgewogene Probe in Filtrirpapier einwickelt, in den Halz der Flasche einsteckt, und dann mit einer Bewegung sowohl das Papierkonvolut herunterschiebt, als auch zugleich die Flasche schliesst. Das Quecksilber beginnt sogleich zu steigen, und steigt, bis alle kohlensauren Salze zersetzt sind. Es erreicht dann die höchste Höhe und sinkt nachher wegen eintretender Absorption etwas herunter. Die Operation ist ungemein einfach und leicht auszuführen, sowie auch die Zahlen sehr gut abzulesen. Eine Unsicherheit entsteht durch die zunehmende Absorption, für die man wegen der sich ändernden Zusammensetzung der Flüssigkeit keine Rechnung tragen kann. Pinkus empfiehlt, um die Absorption zu vermindern, die Säure mit quarzigem Sande zu vermischen.

Die gehobene Quecksilbersäule ist das Maass des Druckes der Luft im Apparate. Da die Quecksilberröhre gegen den Inhalt der Flasche sehr klein ist, so nimmt man an, das innere Volum bliebe konstant. Unter dieser Voraussetzung ist die Druckhöhe gleich der Spannung der Luft im Apparate. Dieser Druck entsteht aus dem einfachen Barometerdrucke, den die Luft bei Schliessung des Apparates hatte, und dem in demselben Raum komprimirten kohlensauren Gase. Gesetzt, das Luftvolum in der Flasche betrüge 200 cbcm und es entwickelten sich aus dem kohlensauren Salze auch 200 cbcm, so ist der innere Druck gleich 2 Atmosphären, und das Quecksilber muss in der senkrechten Röhre um eine Barometerhöhe steigen. Entwickeln sich nur 100 cbcm kohlensaures Gas, so ist der innere Druck 300, wenn der äussere 200 ist. Es verhält sich alsdann 200 : 300 = 760 mm : 1140 mm, d. h. der innere Druck ist 1140 mm. Ziehen wir davon 760 mm ab, so bleiben 380 mm als die Steighöhe des Quecksilbers in der Röhre, welche 100 cbcm kohlensaures Gas anzeigt. Man ersieht also, dass je kleiner die Flasche ist, desto höher das Quecksilber für eine gleiche Menge kohlensaurer Verbindungen steigen müsste; und dass man bei einem grossen Luftraume in der Flasche durch Vermehrung des Gewichtes der Probe jede beliebige Höhe erreichen kann.

Digitized by Google

Es sollte nun scheinen, als ob man die Scala sowohl theoretisch aus den eben entwickelten Sätzen, als auch praktisch durch Anwendung verschiedener gewogener Mengen einer kohlensauren Verbindung aufstellen könne. Es lässt sich die Scala jedoch nicht theoretisch feststellen, weil die Absorption ein Hinderniss in den Weg stellt.

Ich habe dieserhalb mehrere Versuche angestellt. 0·5 g reiner kohlensaurer Kalk hob in drei Versuchen die Quecksilbersäule auf 357 358 und 359 mm, also im Mittel auf 358 mm. Das Thermometer zeigte 20·3° C. und das Barometer 763 mm. Der leere Inhalt der Flasche war 236 cbcm. Obige 0·5 g kohlensaurer Kalk enthalten 0·22 g Kohlensäure, und diese nehmen bei 0° C. und 760 mm einen Raum von 111·86 cbcm ein, nach Rose's Tafeln. Korrigirt man erst auf 20·3° Cent.,

so erhält man . . . . . 118 cbcm
Dann auf 763 mm korrigirt = 116·3 „
und endlich auf Feuchtigkeit 118·89 „

Der Druck im Apparate verhält sich also zum äusseren = 236 : 236 + 118·89 oder 236 : 354·89 = 763 : 1147.

Ziehen wir 763 mm von 1147 mm ab, so bleiben Ueberdruck 384 mm, während der Versuch 358 mm gegeben hat. Es fehlen also 26 mm, die auf Rechnung der Absorption und des grösseren Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure gegen Luft kommen.

In ganz gleicher Art fehlten bei 1 g kohlensaurem Kalk 71 mm Quecksilberhöhe. Daraus folgt, dass man die Scala nicht theoretisch anfertigen könne. Es bleibt also nur eine praktische Aufstellung übrig.

3. Freie Kohlensäure.

a. In der atmospärischen Luft.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft hat man bisher nur zwei Methoden angewendet, nämlich die von Saussure und Brunner, und eigentliche Zahlenresultate existiren nur von Saussure[1]). Seine Methode besteht darin, dass man einen Ballon von ungefähr 20 Liter Inhalt luftleer pumpt, dann die zu untersuchende Luft eintreten lässt, Barytwasser hinzubringt, und nun entweder Stunden lang schüttelt oder unter öfterem Schwenken mehrere Tage lang stehen lässt. Der kohlensaure Baryt wird gesammelt, der an den Wänden haftende mit Salzsäure aufgelöst, und nachdem der erste ausgewaschen und in Salzsäure gelöst ist, beide mit schwefelsaurem Natron gefällt und der schwefelsaure Baryt nach dem Gewichte bestimmt, aus welchem man die Kohlensäure berechnet. Beobachtungen und Korrectionen über Temperatur und Luftdruck dürfen nicht fehlen.

Die überaus zahlreichen Versuche, die Saussure nach diesem Verfahren angestellt und veröffentlicht hat, sind so übereinstimmend, wie nicht

[1]) Poggendorff's Annal d. Phys. u. Chem. Bd. 19, S. 391.

Digitized by Google

viele, die seitdem gemacht worden sind, und zeugen mindestens für dessen Verlässlichkeit. Als später Brunner[1]) seine Methode beschrieb, mittelst des Aspirators Luft durch eine Anzahl Röhren zu leiten, welche Absorptionsmittel für Wasser und Kohlensäure enthalten, hat man sich allgemein dieser letzteren zugewendet.

Das Verfahren von Saussure wird in den meisten Lehrbüchern der Chemie kaum mehr beschrieben, und es finden sich auch keine Zahlenresultate ausser seinen eigenen vor, die nach denselben erhalten worden wären. Die Unbequemlichkeit, einen 20 Liter fassenden Ballon leer zu pumpen, Stunden lang zu schütteln, und noch viele Tage die Absorption abzuwarten, endlich der sehr kostspielige Apparat hatten dieser Methode keinen Eingang verschafft. Gleichwohl existirten auch keine Analysen nach dem mit so vielem Beifalle aufgenommenen Brunner'schen Verfahren, und als Hlasiwetz im Jahre 1856 das Brunner'sche Verfahren zu einer Reihe von Untersuchungen anwenden wollte, fand er die Zahlenresultate unter sich so schwankend und so wenig mit den anerkannten Thatsachen der Wissenschaft in Uebereinstimmung, dass er es als vollkommen unbrauchbar verwerfen musste. Bei genauer Prüfung der einzelnen Theile des Apparates fand er als Hauptfehlerquellen:

1. Dass die Schwefelsäure der Trockenapparate Kohlensäure absorbirt.
2. Dass die Kalilauge, welche die Kohlensäure aufzunehmen bestimmt ist, Sauerstoff absorbirt.
3. Dass die Menge der Kohlensäure viel zu gering ist, um die Wägungen so vieler Glasgefässe, die zusammen eine Oberfläche von 7 Quadratdecimeter haben mögen, als sicher erscheinen zu lassen.

Als er an die Stelle der Schwefelsäure Chlorkalcium zur Austrocknung der Luft anwandte, fand er, dass der ozonisirte Sauerstoff der Luft häufig Chlor aus dem Chlorkalcium austrieb, und dass das Gewicht der Chlorkalciumröhren nach dem Versuche oft leichter als vor demselben war, weil das Aequivalent des Chlors $4^1/_2$ mal so gross als das des Sauerstoffs ist. Als Hlasiwetz mir privatim von diesen Thatsachen Kenntniss gab, theilte ich ihm ein Verfahren mit, was ich eben ausgeführt hatte, mit der Aufforderung, dasselbe zu seinen Zwecken zu gebrauchen. Dies ist denn auch durch Dr. Hugo v. Gilm unter Leitung von Hlasiwetz geschehen und in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften (Bd. 24, S. 279) mitgetheilt worden.

Das Verfahren besteht darin, dass man atmospärische Luft vermittelst ausfliessenden Wassers durch eine lange, etwas geneigte Glasröhre, welche ein Gemenge von Aetzkali und Barythydrat im klar filtrirten Zustande enthält, hindurchsaugt, den gebildeten kohlensauren Baryt, ausgewaschen, mit Salzsäure löst, das Chlorbaryum zur Trockne bringt und dann das Chlor nach Zusatz von Glaubersalz mit Zehntel-Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmt.

[1]) Poggendorff's Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 24, S. 569.

Digitized by Google

Der Absorptionsapparat ist in Fig. 133 dargestellt. Das Rohr hat zwei ungleiche Schenkel, welche jedoch so gestellt sind, dass ihre oberen Enden in einer horizontalen Linie liegen.

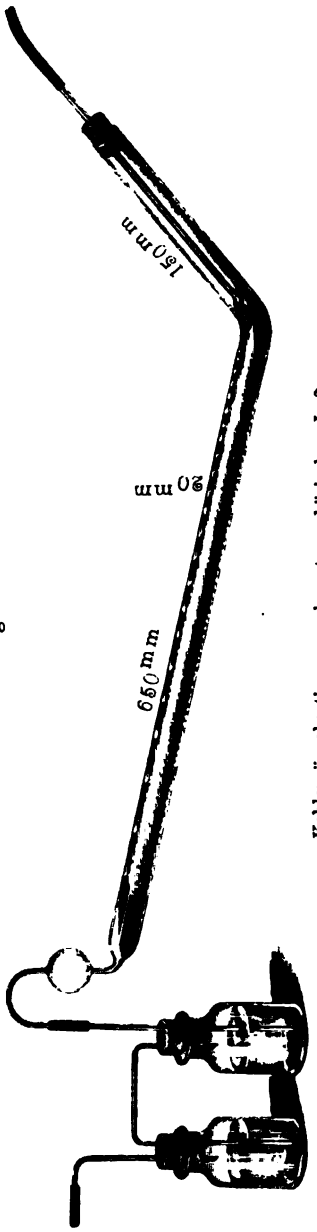


Fig. 133. Kohlensäurebestimmung der atmosphärischen Luft.

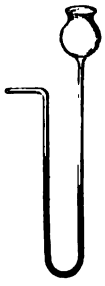
Die Luft kommt von der rechten Seite durch eine enge Glasröhre, welche mit ihrer nach oben aufgebogenen Spitze bis in den langen Schenkel reicht. Es steigt die Luft in kleinen Blasen, welche wie eine Perlenschnur ganz regelmässig hinter einander folgen, an dem wenig geneigten Schenkel in die Höhe, so dass die Zeit des Aufsteigens 8 bis 10 Secunden dauert. Bei der Kleinheit der Blasen ist diese Zeit hinreichend, ihr vollkommen alle Kohlensäure zu entziehen. Aus der Absorptionsröhre tritt die Luft in zwei vorgelegte kleine Absorptionsflaschen, welche dieselbe Flüssigkeit wie die Hauptröhre enthalten. Von diesen Flaschen wird bei ruhiger Leitung keine getrübt. Sollte aber auch die der Absorptionsröhre zunächst liegende eine Trübung zeigen, so ist der Versuch doch noch brauchbar, wenn nur die zweite Flasche sich klar hält. An die zweite Flasche ist ein beliebiger Gasometer oder geschlossenes Metallgefäss, welches mit Wasser gefüllt wird, durch eine Kautschukröhre befestigt. Durch Ausfliessen des Wassers entsteht im Inneren des Apparates ein verminderter Druck und die Luft tritt durch die enge Röhre rechter Hand ein. Steht der Apparat in einem Zimmer, so kann man die Luft von aussen durch eine lange Kautschukröhre in das Zimmer leiten und so ohne alle Störung den Versuch zu Ende führen. Das ausfliessende Wasser wird durch eine 5-Literflasche aufgefangen und dadurch sehr genau gemessen, weil diese die Marke als einen Kreisstrich am engen Theile des Halses tragen. Wenn die Literflasche

Digitized by Google

beinahe voll ist, kann man das Wasser gerade bis an die Marke anlaufen lassen. In jedem Falle kann eine geringere Menge Wasser in der Flasche durch kleinere Messflaschen ausgemessen werden. An den Gasometer bringt man ein kleines Quecksilbermanometer an, welches den inneren negativen Druck gegen den atmosphärischen Druck anzeigt.

Ein solches Manometer (Fig. 134) besteht aus einer zweischenkeligen Glasröhre, deren eines Ende mit dem Inneren des Gasometers, das äussere mit der Luft in Verbindung steht. Man misst den Unterschied der beiden Quecksilberniveaus in Millimetern aus, und korrigirt damit das Volum des ausgeflossenen Wassers auf den vorhandenen Barometerstand. Ausser der Temperatur wäre noch eine Korrection auf Feuchtigkeit zu machen. Die atmosphärische Luft ist nicht mit Wasser gesättigt; sie wird es aber, indem sie in den Apparat tritt, wobei sie sich ausdehnt. Würde man die atmospärische Luft als ganz trocken annehmen, so würde man zu stark korrigiren. Bis jetzt ist diese Korrection noch nicht angebracht worden, weil sie eben sehr schwierig ist. Man könnte die Luft durch eine vorgelegte Röhre mit entwässertem Kupfervitriol ganz austrocknen und dann die vollständige Feuchtigkeitskorrection anbringen.

Fig. 134.



Manometer.

Die Absorptionsflüssigkeit bereitet man sich in der Art, dass man in ein dünnes Aetzkali Barytkrystalle [1]) bringt, durch Erwärmen löst, und nun sogleich filtrirt. Da das Aetzkali immer etwas kohlensaures Kali enthält, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher den Vortheil hat, die Flüssigkeiten mit diesem Körper zu sättigen, so dass jede neu gebildete Menge kohlensauren Baryts sich ausscheiden muss.

Nachdem man den Aspirator oder Gasometer mit Wasser, die Röhren und Flaschen mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt hat, versucht man die Dichtigkeit des Apparates, indem man das Kautschukrohr rechter Hand mit einem Quetschhahne schliesst, und Wasser aus dem Aspirator ausfliessen lässt. Es tritt jedenfalls ein Wasserstrahl aus, theils von der Ausdehnung der im Apparate enthaltenen Luft, theils von einem geringen Zusammenschlagen der Wände des Aspirators. Allein dieser Wasserstrahl

[1]) Die Krystalle des Barythydrats bereitet man sich am leichtesten dadurch, dass man aus möglichst reinem kohlensaurem Natron flüssiges Aetznatron bereitet, und dies ohne weitere Koncentration mit Glashebern in Flaschen abzieht. Von diesem Aetznatron kann man den alkalimetrischen Werth durch Titriren ermitteln und nun das Aequivalent krystallisirtes Chlorbaryum dafür berechnen. Man bringt eine beliebige Menge dieses Aetznatrons in einem gusseisernen Grapen zum Kochen, setzt dann die berechnete Menge Chlorbaryum zu und kocht auf. Man entfernt das Gefäss vom Feuer und lässt bedeckt absetzen, ohne vollständig abkühlen zu lassen. Sobald die Flüssigkeit klar genug ist, zieht man sie vorsichtig mit reinen Glashebern in weithalsige Flaschen ab. Nach vollständigem Abkühlen setzt die Flüssigkeit eine verhältnissmässig grosse Menge Aetzbaryt ab, welche man auf Trichtern sammelt, etwas abspritzt und dann auf der Zentrifugalmaschine trocken schwingt, wenn eine solche vorhanden ist.

Digitized by Google

muss bald schwächer werden, dann in Tröpfeln übergehen und auf einmal aufhören. Fliesst ununterbrochen Wasser aus, so ist der Apparat undicht. Man sucht diese Stelle, indem man vom Aspirator aus die einzelnen Kautschukröhren von aussen zukneift, wodurch der weitere Theil des Apparates abgeschnitten wird. Man findet so, ob die Undichtheit an den Korken der Flaschen, an den Kautschukröhrenverbindungen oder im Aspirator selbst liegt. Sobald der Apparat dicht ist, bemerkt man die Zeit des Anfangs des Versuches, den Barometerstand und später die Temperatur des ausfliessenden Wassers. Die Temperatur der Luft hat keinen Einfluss, weil sie sich im Apparate mit der Temperatur des Wassers und der Wände ins Gleichgewicht stellt, und das ausfliessende Wasser nur von dem Volum der Luft im Aspirator selbst abhängig ist. Man regulirt den Ausfluss des Wassers so, dass nur einzelne kleine Blasen im Absorptionsrohre aufsteigen, und dass keine Flüssigkeit aus einem Gefässe ins andere übergerissen werde. Bei den ersten 2 bis 3 Litern Wasserausfluss bemerkt man kaum eine Trübung in der Barytflüssigkeit, dann aber stellt sie sich ein und nimmt rasch zu, so dass der kohlensaure Baryt in dicken Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Man lässt mindestens 20 Liter Luft durchgehen, ehe man den Versuch beendigt. Wenn die dem Aspirator zunächst stehende kleine Flasche ganz klar geblieben ist, so kann man sicher sein, dass alle Kohlensäure in der Röhre absorbirt worden ist. Man bereitet sich nun ein kleines Filtrum aus gut durchlassendem Papiere vor, und befreit etwas destillirtes Wasser durch Kochen von aller Kohlensäure. Auch ist es zweckmässig, dieses Waschwasser durch Schütteln mit kohlensaurem Baryt mit diesem Körper zu sättigen, um jede Lösungskraft auf diesen Körper zu beseitigen. Man löst nun den Absorptionsapparat ab, giesst erst den Inhalt der ersten Flasche, wenn sie trübe ist (sonst nicht), auf das Filtrum, dann den Inhalt der Absorptionsröhre aus dem schwanenhalsartig gebogenen Ende. Die Gefässe spült man mit dem ausgekochten noch heissen Wasser und bringt die Waschflüssigkeiten auf das Filtrum. Den Niederschlag wäscht man ebenfalls mit heissem Wasser rasch aus, bis die ablaufende Flüssigkeit rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuet, indem man den Trichter in den Zwischenzeiten mit einer Glasplatte bedeckt hält. Wenn dies zur Genüge geschehen ist, spritzt man den Niederschlag von dem Filtrum in eine Platinschale, wäscht die Absorptionsröhre mit sehr verdünnter reiner Salzsäure aus, bringt diese Flüssigkeit ebenfalls in die Platinschale und dampft im Wasserbade zur Trockne ein. Das Ausziehen des Filtrums mit Salzsäure ist zu vermeiden, weil die darin festgesetzten Barytantheile nicht zur Analyse gehören.

Die eingetrocknete Masse muss etwas stärker erhitzt werden, um jede Spur freier Säure auszutreiben. Man löst nun das Chlorbaryum in einem Becherglase auf, zersetzt es durch tropfenweise zugesetzte Lösung von reinem schwefelsauren Natron, bis dies in einem kleinem Ueberschusse vorhanden ist. Man setzt nun chromsaures Kali zu, und titrirt das Chlor

Digitized by Google

mit Zehntel-Silberlösung. Wenn man das Chlorbaryum nicht durch schwefelsaures Natron zersetzt, so müsste man es ganz durch chromsaures Kali zersetzen, wobei sich hellgelber chromsaurer Baryt bildet, der zwar auch die Austitrirung nicht verhindert, aber doch mehr stört, als der ganze weisse schwefelsaure Baryt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung mit 0·0022 multiplicirt geben die Kohlensäure in Grammen. Diese verwandelt man nach der ersten vorgedruckten Tafel (Seite 510) in Cubikcentimeter von normalen Konstanten, d. h. 0° C. und 760 mm Druck. Um diese Operation abzukürzen, ist in der zweiten, diesem Artikel vorgedruckten Tafel diese Verwandlung schon für die ersten neun ganzen Zahlen des Zahlensystems voraus ausgeführt. Man berechnet also damit die Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung direct in Cubikcentimeter kohlensaures Gas von 0° C. und 760 mm Luftdruck. Die durchgesaugte Luft ist ebenfalls auf diese Konstanten reducirt worden, und indem man das Volumen der Kohlensäure in das der Luft + Kohlensäure dividirt, erhält man das procentische Volumverhältniss der Kohlensäure in der Luft selbst.

Nach diesem Verfahren wurden von Herrn Hugo v. Gilm 19 Kohlensäurebestimmungen gemacht, welche zwischen 3·82 bis zu 4·58 Volumtheile auf 10000 Volumtheile Luft sich bewegen, und im Mittel 4·15 Volum CO_2 auf 10000 Luft ergaben, eine Zahl, die mitten in den Saussureschen Angaben liegt. Die Uebereinstimmung dicht hintereinander vorgenommener Versuche ist wirklich überraschend, und es scheint hiermit ein sehr leichtes und ganz zuverlässiges Verfahren gegeben.

Es sei mir erlaubt, drei von mir nach demselben Prinzipe ausgeführte Versuche anzuführen, von denen der erste im Juli 1856 stattfand.

In acht Messungen waren 40294 cbcm Wasser ausgeflossen. Der mittlere Druck im Aspirator betrug 761·7 mm Barometerstand weniger 25·7 mm des Manometers, also 736 mm; die mittlere Temperatur betrug 14·4° C.

Das aus dem kohlensauren Baryt erhaltene Chlorbaryum war gleich 18·9 cbcm Zehntel-Silberlösung gefunden worden.

Die Berechnung stellt sich nun so:

Die 40294 cbcm Luft auf 760 mm korrigirt sind $= \frac{40294 \cdot 736}{760} = 39022$ cbcm.

Diese von 14·4° C. auf 0° korrigirt sind = 36·960 cbcm von normalen Constanten.

Die 18·9 cbcm Zehntel-Silberlösung sind $= 18{\cdot}9 \times 0{\cdot}0022 = 0{\cdot}04158$ Gramm Kohlensäure und diese nehmen ein Volum von 21·143 cbcm von normalen Konstanten ein. Da diese Kohlensäure in der Luft enthalten war, so muss sie noch dazu addirt werden, und die Luft betrug 36981·142 cbcm. Wollen wir nun die Volumen CO_2 in 10000 messen, so haben wir:

$$36981{,}142 : 21{\cdot}143 = 10000 : x$$

Digitized by Google

$$x = \frac{211430}{36981 \cdot 142} = 5{,}7.$$

Demnach enthielt die Luft 5,7 Volum Kohlensäure in 10·000 Volumen, eine Zahl, die ebenfalls bei Saussure vorkommt, jedoch schon zu den höheren gehört. Die Luft war nicht vom freien Felde genommen, sondern der Versuch in einem Hofe mitten in der Stadt Coblenz angestellt.

Bei einem zweiten einen Monat später angestellten Versuche wurden für 20000 cbcm Luft von normalen Constanten 9 cbcm Zehntel-Silberlösung = 10·068 cbcm Kohlensäure erhalten. Dies giebt 5·03 Theile auf 10000.

Am 23. März 1872. 25 Liter Luft = 7·6 cbcm $^1/_{10}$ Silberlösung = 8·5012 cbcm CO_2 von normalen Constanten, oder 3·4 Volum auf 10000.

b. In ausgeathmeter Luft.

Die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure kann leicht in den Kreis maassanalytischer Operationen gezogen werden, da man eine sehr genaue Bestimmung der Kohlensäure in der Silbermethode hat. Es kann hier vorausgeschickt werden, dass die Respirationsliteratur ungemein reich und vollständig ist, und dass die Versuche von Scharling, Andral und Gavarret, Regnault und Reiset, Vierordt, Valentin und Anderen in wissenschaftlicher Beziehung fast nichts zu wünschen übrig lassen. Sie bestimmen ebensowohl die ganze Menge der in einer gewissen Zeit ausgeathmeten Kohlensäure, als auch den procentischen Antheil dieser Luft an Kohlensäure. Alle diese Beobachter arbeiteten mit sehr complicirten und kostspieligen Apparaten. Es kommt jedoch hierauf gar nichts an, wenn es sich darum handelt, feststehende unbezweifelte Thatsachen für die Wissenschaft zu gewinnen. Anders stellt sich jedoch die Frage, wenn in einzelnen Fällen zu physiologischen oder pathologischen Zwecken aus der Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure Nutzen gezogen werden soll. Es kann nicht jedem Arzte, welcher solche Fragen stellen will, zugemuthet werden, solche kostbare Apparate anzuschaffen, und es schien wünschenswerth einfache, leicht zu handhabende und doch sicher arbeitende Instrumente zu solchen Zwecken zu besitzen. Bei den hierüber angestellten Versuchen stellte es sich vorerst als unzweifelhaft heraus, dass es nicht möglich ist, die Luft, sowie sie aus den Lungen kommt, ohne Weiteres durch die Absorptionsapparate zirculiren zu lassen. Der durch den Widerstand der Flüssigkeit veranlasste Druck bringt bei dem Ausathmenden ein so unnatürliches und unbehagliches Gefühl hervor, dass man diesen Versuchen, wenigstens in Rücksicht auf die Menge der ausgeathmeten Luft, nicht das geringste Zutrauen schenken könnte. Sodann ist die Absorption der mit einem permanenten Gas stark verdünnten Kohlensäure so langsam, dass bei der grossen Menge der ausgeath-

Digitized by Google

meten Luft dieselbe nicht lange genug in den Apparaten verweilen kann, sondern von der nachfolgenden fortgedrängt wird, ehe sie ihre Kohlensäure abgegeben hat. Als vier mit Kalibaryt gefüllte Absorptionsflaschen hinter einander gestellt wurden, zeigte die letzte noch bedeutende Fällungen. Bei einer noch grösseren Anzahl war der Widerstand gar nicht mehr zu überwinden. In einem im Gleichgewichte schwebenden Respirometer (Fig. 135) athmete ich in einem Zuge 3300 bis 3600 cbcm Luft aus, und füllte bei ruhigem Athmen einen Gasometer von 47 Liter Inhalt in vier Minuten. Es würde dies auf die Stunde 705 Liter Luft betragen.

Fig. 135.

Respirometer.

Solche Mengen können allerdings nicht binnen einer Stunde durch Apparate von noch handlichen Dimensionen durchgetrieben werden. Es stellte sich also als nothwendig heraus, die Messung der ausgeathmeten Luft und ihre Analyse zu trennen. Was nun die Messung betrifft, so könnten wir diesen Theil den Physiologen und Aerzten überlassen. Da jedoch diese Apparate sehr selten vorkommen, so dürfte eine Anleitung zu ihrer Konstruction und ihrem Gebrauch nicht ungern von Manchem gesehen werden. Ein solches Instrument, welches auch den Namen Respirometer trägt, weil man die Kapacität der Lungen damit messen kann, ist ein im Gleichgewicht schwebender Gasometer (Fig. 135) mit graduirter Glocke.

Digitized by Google

Der Haupttheil ist eine möglichst zylindrische Glocke von Glas mit einem starken Knopf an der Spitze. Sie muss stark von Glas sein. Erst wenn man diese Glocke besitzt, beginnt man mit der Zurichtung des Apparates, da alle anderen Theile sich nach Maass herstellen lassen. Der Durchmesser der Glocke kann 220 bis 250^{mm} sein, und ihre Höhe 400 bis 450^{mm}. Diese Glocke muss an ihrem unteren Rande mit Blei beschwert werden, weil sie sonst nicht stabil schwimmt, sondern umzuschlagen droht, was sich durch ein schiefes Anlegen an das Wassergefäss zu erkennen gibt. In dieser Lage können die Grade nicht abgelesen werden. Diese Beschwerung mit Blei ist etwas schwierig anzubringen, und es wäre zu wünschen, dass solche Glocken mit einem schweren Glasrande schon in der Glashütte angefertigt würden. Dicke, kreisförmig gebogene Bleiplatten mit untergelegtem Leder können an die Glocke angebunden oder gekittet werden. Die Glocke muss nun graduirt werden. Man stürzt sie um, und setzt sie auf ein Lager, dass ihr oberer Rand ganz horizontal liegt, was durch eine in zwei zu einander rechtwinkligen Richtungen aufgelegte Libelle gefunden wird. Man misst nun ganze Literflaschen Wasser sorgfältig hinein und bezeichnet den Wasserstand aussen an einem aufgeklebten Papierstreifen durch einen Bleistiftstrich. In dieser Art misst man die Glocke voll. Die Bleistiftstriche werden nachher, wenn die Glocke horizontal liegt, mit einem Diamantgriffel sorgfältig auf das Glas übertragen und mit Zahlen nach Tausenden von Cubikcentimetern bezeichnet. Die Zwischenräume zwischen je zwei Tausenden theilt man mit einem Zirkel in 10 oder 5 gleiche Theile, und hat so 100 oder 200 cbcm direct auf der Glocke stehen. Man kann noch leicht 10 cbcm abschätzen, was bei den grossen hier vorkommenden Zahlen eine genügende Schärfe gibt.

Diese Glocke wird von Gegengewichten, die über Rollen gehen, in dem Gerüste getragen, wie dies aus der Zeichnung ohne Weiteres klar ist. Das äussere Wassergefäss wird aus starkem Zinkblech gemacht, und hat an der vorderen und hinteren Seite ein eingekittetes schmales, aber so langes Fenster als das Gefäss selbst hoch ist, um den Stand des Wassers in der Glocke beobachten zu können. Da die Glocke an zwei Schnüren hängt, so kann sie sich nicht drehen, und die darauf geschriebenen Striche und Zahlen bleiben immer zwischen den Glasfenstern. Die Zu- und Ableitungsröhren gehen in der Mitte durch den Boden. Die Einathmungsröhre soll mindestens 20 mm weit sein. Der unter dem Boden befindliche Theil neigt sich nach aussen, und ist bei *m* mit einem Korke oder einer aufgeschraubten Kappe geschlossen, um übergetretenes und durch Einathmen kondensirtes Wasser, sowie auch nach jedem Versuche die Luft selbst wieder herauslassen zu können, ohne das Mundstück abzulösen. Die zweite oder Auslassröhre kann 10^{mm} Durchmesser haben. Sie wird gebraucht, wenn man die im Gasometer enthaltene Luft durch einen Absorptionsapparat gehen lassen will; sonst ist diese Röhre verschlossen.

Wenn man den Stopfen bei *m* löst, so sinkt die Glocke herunter,

Digitized by Google

falls sie noch ein kleines Uebergewicht über die Gegengewichte hat. Dies soll jedoch nur sehr klein sein, um dem Ausathmenden keinen Widerstand zu leisten. An dem weiten Rohre ist ein langes Stück Kautschukrohr von gleichem Durchmesser befestigt, an dessen Ende sich ein Mundstück mit zwei Ventilen befindet. Die Ventile bestehen aus schief liegenden Kautschukplättchen, und der lichte Durchmesser der Ventile ist mindestens dem der ganzen Röhre gleich. Das eine Ventil lässt Luft ein, das andere aus, so dass wenn eine Person das Mundstück in den Mund nimmt und die Nase mit den Fingern schliesst, sie nothwendig alle ausgeathmete Luft in den Gasometer treiben muss. Um hier jeden Widerstand zu beseitigen, kann man auch im Augenblick des Einathmens in den Respirometer die Gegengewichte etwas vermehren, wodurch die Glocke etwas Steigkraft erhält, und die ausgeathmete Luft vom Munde weggenommen wird. Zunächst wird mit diesem Instrumente die Grösse der Lungenbewegung gemessen, indem man 4 bis 5 volle Inspirationen mit aller Kraft in den Gasometer austreibt. Beim Ablesen des Gasometers muss das sperrende Wasser in und ausserhalb der Glocke gleich hoch stehen. Man kann dies jedesmal leicht durch Ziehen an den Gewichten oder Drücken auf den Knopf der Glocke erreichen. Die innere Luft hat alsdann atmosphärische Spannung. Dividirt man die Summe der ausgeathmeten Cubikcentimeter Luft durch die Zahl der Athemzüge, so erhält man die Grösse der kubischen Lungenbewegung. Es ist auffallend, wie sich schon durch diese Zahlen die verschiedenen Individuen nach Geschlecht, Alter, Musculatur unterscheiden, und zwar ganz entsprechend der Ansicht, die man von der Körperkraft eines Menschen durch äussere Anschauung und Umgang gewonnen hat. Es soll nun auch die Quantität der normal ausgeathmeten Luft ermittelt werden. Hierbei muss der Ausathmende sich einige Uebung verschaffen, damit er den ganz ungezwungenen Rhythmus seiner Athembewegungen beibehalte, und man notire die ersten Versuche lieber gar nicht. Wenn er diese Uebung erlangt hat, nimmt er das Mundstück in den Mund, eine andere Person notirt den Stand einer Secundenuhr und gibt dem Athmenden ein Zeichen, dass er beginnen soll. Er hält nun die Nase zu, und athmet ganz ruhig, was am besten erreicht wird, wenn er nicht an den Versuch, sondern an ganz andere Dinge denkt. Sobald der Gasometer beinahe ganz gefüllt ist, unterbricht die leitende Person den Versuch mit einem Zeichen und mit Notirung der Zeit. Die Anzahl der Athemzüge kann die leitende Person ebenfalls zählen, indem der Gasometer bei jedem Athemzuge ruckweise aufsteigt. Man lässt nun den Gasometer wieder heruntersinken, indem man den Stopfen bei *m* löst und die Schalen etwas erleichtert, und der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Man erfährt so die ganze Quantität der Luft, welche ein Mensch in einer gegebenen Zeit ausathmet.

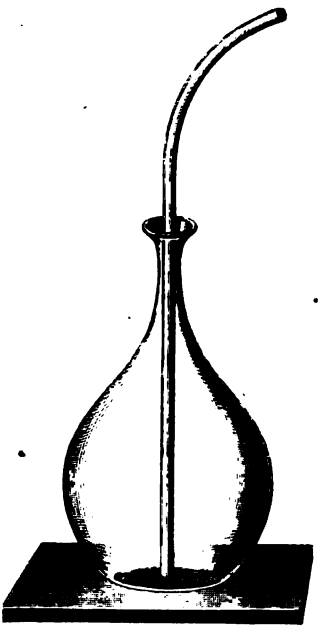
Um den Kohlensäuregehalt dieser Luft zu bestimmen, schliesst man die Einathmungsröhre durch eine Klemme ab, oder man knickt das ela-

Digitized by Google

stische Rohr scharf um, wodurch es sich von selbst luftdicht schliesst, und befestigt den Absorptionsapparat (Fig. 132, S. 525) an die dünnere Röhre des Gasometers, beschwert den Kopf der Glocke mit Gewichten und drückt die Luft durch den Absorptionsapparat hindurch. Die Spannung der inneren Luft erkennt man an dem Unterschiede der beiden Wasserniveaus. Es lässt sich auch das kleine Manometer (Fig. 133, S. 526) auf dieser Ausblasungsröhre anbringen, wodurch man die Spannung der inneren Luft über die äussere in Millimetern von Quecksilber ablesen kann. Die Ablesung der durchgetriebenen Luft geschieht an der Glocke selbst, und die Bestimmung des kohlensauren Baryts durch Silber, wie oben bei der atmosphärischen Luft beschrieben worden ist. Damit die Flüssigkeit im Gasometer selbst keine Luft absorbire, ist es zweckmässig, den Gasometer vorher mit ausgeathmeter Luft gefüllt stehen zu lassen. Auch wendet man als sperrende Flüssigkeit Salzlösungen an, etwa von Kochsalz, Chlorkalcium, Chlorzink, welche Salzlösungen weniger Kohlensäure absorbiren.

Wenn man auf die Messung der ganzen Summe der ausgeathmeten Luft verzichtet, und nur den procentischen Gehalt an Kohlensäure ermitteln will, so kann man mit einem viel kleineren Apparate zum Ziele kommen.

Fig. 136.



Für ausgeathmete Luft.

Man bediene sich zu diesem Zwecke einer Literflasche, welche mit ausgeathmeter Luft gefüllt wird. Diese Flasche ist leer (Fig. 136) und wird durch eine weite Glasröhre mit Luft gefüllt. Man sorge dafür, dass der neben der Einathmungsröhre befindliche freie Raum des Halses der Flasche keinen grösseren Querschnitt als die Röhre selbst habe, indem man diese dick genug wählt. Man nimmt das freie Ende der Röhre in den Mund und athmet stark in die Flasche, während man beim Einathmen die Röhre einen Augenblick aus dem Munde nimmt. Die ausgeathmete Luft verdrängt die in der Flasche enthaltene Luft vom Boden anfangend nach oben, und wenn gleich hier eine Vermischung stattfindet, so muss doch bald, da die neu hinzukommende Luft wieder ausgeathmet ist, die Flasche mit dieser Luft vollkommen gefüllt sein. Zweckmässig ist es, die Flasche verkehrt, mit der Oeffnung nach unten, zu halten, weil alsdann das kondensirte Wasser von

Digitized by Google

selbst abfliesst. Während man die Einathmungsröhre auszieht, bläst man noch stark in die Flasche, so dass beständig ein Strom Luft zum Halse hinausgeht. Im selben Augenblicke, wo man die Einathmungsröhre entfernt, setzt man die mit Kalibaryt gefüllte Glasröhre (Fig. 137), die mit einem die Flasche genau schliessenden Korkstopfen und am andern Ende mit einem Kautschukrohr und Quetschhahn versehen ist, auf die Flasche und schliesst so die innere Luft vollkommen ab. Oeffnet man nun den Quetschhahn an dieser Röhre, so fliesst etwas Absorptionsflüssigkeit in die Flasche und trübt sich im Augenblick. Durch diese Absorption entsteht in der Flasche eine Luftverdünnung und bei einer zweiten Oeffnung des Quetschhahns strömt die Absorptionsflüssigkeit im Strahle in die Flasche. Durch Umschwenken und Stehenlassen bewirkt man in kurzer Zeit eine vollständige Absorption der Kohlensäure, und da die Flasche hermetisch verschlossen ist, kann man den Versuch jede beliebige Zeit stehen lassen. Bei genügendem Schütteln ist die Absorption in $^1/_4$ Stunde zuverlässig beendigt, und man kann zur Bestimmung des kohlensauren Baryts übergehen. Da der gelöste Baryt leicht während der Arbeit Kohlensäure aufnimmt, und auch Substanz an das Filtrum abgeben kann, so ist es zweckmässig, den noch gelösten kaustischen Baryt mit verdünnter Essigsäure so weit abzustumpfen, bis die Pettenkofer'sche Probe mit Curcumapapier keinen braunen Kranz mehr zeigt. Man bereitet sich ein kleines Filtrum auf einem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter vor, giesst den Inhalt der Flasche auf dieses Filtrum, spült mit heissem, frisch ausgekochtem Wasser nach und süsst vollständig aus. Man löst nun den kohlensauren Baryt in Salzsäure auf, filtrirt und verfährt wie oben bei der atmosphärischen Luft. Es ist nun wohl der Mühe werth, bei einem neuen und so sehr abgekürzten Verfahren einige wirkliche Versuche zu registriren.

Fig. 137.

Kalibarytröhre.

Eine vollgeathmete Flasche fasste 970 cbcm und zeigte beim Abschliessen 19° C. bei 752 mm Barometerstand. Korrigiren wir die 970 cbcm von 752 mm auf 760 mm, so geben sie 959,8 cbcm und von 19° C. auf 0° C. 893 cbcm.

Der kohlensaure Baryt in Chlorbaryum verwandelt und mit schwefelsaurem Natron im Ueberschuss zersetzt, gebrauchte 27·4 cbcm Zehntel-Silberlösung. Diese entsprechen $27{\cdot}4 \times 0{\cdot}0022 = 0{\cdot}06028$ g Kohlensäure und diese nehmen ein Volumen von 30·651 cbcm ein.

Nun ist $893 : 30{\cdot}65 = 100 : 3{\cdot}43$.

Die ausgeathmete Luft enthielt also 3·43 Volum Procent kohlensaures Gas.

Bei einem zweiten Versuche mit derselben Flasche wurden 27·3 cbcm Zehntel-Silberlösung, also fast ganz dieselbe Menge gebraucht.

Digitized by Google

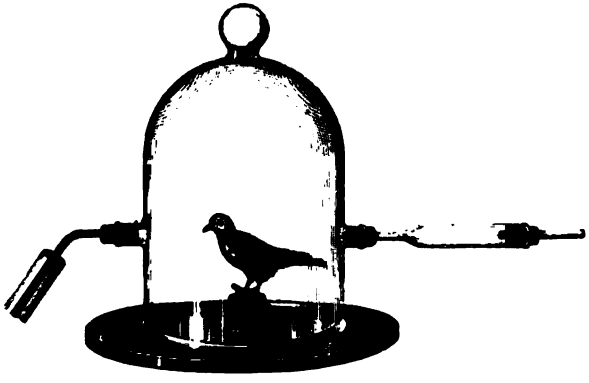
Eine Flasche, welche genau bis an den Stopfen 1000 cbcm enthielt, gab bei 750 mm Bar. und 20° C. eine Menge kohlensauren Baryt, welcher durch 30·15 cbcm Zehntel-Silberlösung gemessen war. Nach Anbringung aller Korrectionen berechnet sich die Kohlensäure zu 3·67 Proc. des Volums der Luft, sehr nahe mit den ersten Versuchen übereinstimmend.

Noch einfacher kann man die Pettenkofer'sche Methode direct anwenden. Die Flasche wird mit ausgeathmeter Luft gefüllt, wie oben und sogleich mit einem guten Stopfen verschlossen. Man lüftet denselben wenig und lässt 10 cbcm Barytwasser einfliessen, schliesst sogleich wieder und lässt einige Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Die Flüssigkeit wird nun mit $^1/_{10}$ Oxalsäure in bekannter Weise rückgemessen.

Eine Flasche, welche genau 1 Liter fasste, erhielt 10 cbcm Barytwasser (= 37·6 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure) und wurden nach 2 Stunden zum Rückmessen 4·8 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure verbraucht. Es waren also gesättigt 32·8 cbcm $^1/_{10}$ Oxalsäure und diese entsprechen 36·69 cbcm $CO_2 = 3·669$ Procent.

Wenn man die ausgeathmete Kohlensäure kleiner Thiere bestimmen will, so kann man sich dazu leicht einen passenden Apparat verschaffen. Es gibt Luftpumpenglocken mit zwei gegenüberstehenden Tubuli, deren man sich beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Gasarten und durch das Vacuum bedient. Eine solche auf einem geschliffenen Glasteller stehende Glocke (Fig. 138) nimmt das Thier sammt seiner Nah-

Fig. 138.



Respiration kleiner Thiere.

rung auf. An den einen Tubulus (rechts) befestigt man eine mit Kalk-Glaubersalz gefüllte Glasröhre, um alle Kohlensäure der atmosphärischen Luft aufzunehmen. An die andere Seite befestigt man den unter Fig. 128 beschriebenen Absorptionsapparat, und diesen setzt man mit einem As-

Digitized by Google

pirator in Verbindung. Man kann zu diesem Zwecke den Respirometer aus Fig. 129 anwenden, indem man das engere Kautschukrohr anlegt, das weitere aber verschliesst, und die Schalen mit schweren Gewichten belastet, wodurch er zum Aspirator wird.

Da die Bestimmung der Kohlensäure nach diesen Methoden so ungemein scharf ist, so liessen sich eine Menge interessanter Fragen noch einmal an dieselben stellen, z. B. die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure von Insecten, Larven, von reifen Früchten, von Pflanzen bei Nacht etc. und es dürfte nicht schwer fallen, mit Beibehaltung des Princips leicht die Apparate zu den einzelnen Zwecken passend zu machen.

4) Bestimmung der freien Kohlensäure in einer Flüssigkeit mit Spannung.

Hat man die Aufgabe, die ganze Menge der Kohlensäure in einer mit Druck übersättigten Flüssigkeit zu bestimmen, so darf man den Stopfen nicht lösen, weil sonst ein Theil der Kohlensäure entweichen würde. Dieser Fall kann vorkommen bei künstlichen Mineralwassern, bei Champagner, bei gegohrenem Bier, Sodawasser etc. Man muss in diesem Falle den Kork, womit die Flasche verschlossen ist, in einer Weise durchbohren, dass keine Spur des Gases entweichen kann. Es gibt im Handel solche Hähne, welche dazu dienen, den Champagner aus liegender Flasche ohne Verlust von Kohlensäure bis zu Ende auslaufen zu lassen. Sie bestehen aus einer unten spitz auslaufenden und geschlossenen Messingröhre (Fig. 139), welche oben mit einem gewöhnlichen Hahn versehen ist, und deren unteres hohles Ende aussen mit einem darüber gelötheten Drahte in Gestalt eines Stopfenziehers eine steil steigende Schraube vorstellt. Man bohrt die etwas befettete Röhre mit starkem Drucke durch den Kork, bis die am unteren Ende zwischen den Schraubengängen befindlichen kleinen Löcher in den Hohlraum der Flasche durchgedrungen sind. Der Hahn bleibt bis dahin geschlossen und wird erst langsam geöffnet, wenn derselbe mit der Absorptionsvorrichtung in Verbindung gesetzt ist. Durch sehr vorsichtiges Drehen kann man die Gasentwicklung soweit mässigen, dass vollkommene Verschluckung stattfindet. Bei den hier ansehnlich grossen Mengen von Kohlensäure würde sich die Absorption in Chlorkalcium-Ammoniak, Kochen und Bestimmen des kohlensauren Kalkes, nach Gewicht oder alkalimetrisch, empfehlen, weil dabei keine Austrocknung des Gases nothwendig ist.

Fig. 139.

Einbohrhahn.

Digitized by Google

Man kann hierbei die sich freiwillig entwickelnde Kohlensäure getrennt von der durch Kochen entwickelten bestimmen, indem man nach Aufhören der freiwilligen Entwicklung den Hahn schliesst und eine neue Absorptionsflasche vorlegt und dann durch Kochen die Entwicklung vollendet. Man erhält so zwei Portionen von kohlensaurem Kalk, deren blosse Gewichtsbestimmung nach Verbrennen des Filters das Resultat giebt. Es

Fig. 140.

Korkbohrer zur Kohlensäurebestimmung.

ist für einen überflüssigen Umweg zu halten, aus diesem kohlensauren Kalk die Kohlensäure durch die Verlustmethode zu bestimmen oder denselben in Chlorkalcium zu verwandeln und das Chlor mit Silber zu bestimmen.

Eine denselben Dienst leistende Vorrichtung (Fig. 140) ist von Roch-

Digitized by Google

leder[1]) angegeben worden. Sie besteht in einem aussen und innen recht cylindrischen Korkbohrer, der sehr scharf geschliffen und etwas eingefettet sein muss, um ein zylindrisches Stück Kork herauszubohren, was aber dicht schliessend im Bohrer stecken bleibt. Etwas höher von unten als der Kork lang ist, befindet sich eine Oeffnung in dem Korkbohrer, und sobald diese in den Hohlraum der Flasche eintritt, kann das Gas durch dieselbe entweichen. Es würde hier eine sehr stürmische Gasentwicklung eintreten, wenn man dieselbe nicht durch einen Glashahn mässigte, der bei Rochleder nicht angebracht ist. Im Falle man keinen Hahn mit hohler Schraube besitzt, kann man jeden Korkbohrer zu diesem Zwecke, obwohl weniger sicher anwenden.

Analyse der Mineralwasser.

Sehr grosse Hülfe bietet die Maasanalyse bei den Gewichtsbestimmungen der Bestandtheile der Mineralwasser. Der Zweck einer Mineralwasseranalyse besteht wesentlich darin, dass man aus der Zusammensetzung desselben seine muthmaassliche Wirkung auf den Körper erschliessen könne. Es ist unzweifelhaft, dass von den vielen Bestandtheilen der natürlichen Mineralwasser nur eine gewisse Anzahl zur Beurtheilung dient, und dass in den vollständigen Analysen eine grosse Menge Stoffe, die nur in unendlich kleinen Mengen oder gar als Spuren aufgeführt werden, durchaus ohne allen Werth für den Arzt sind. Es kommt noch hinzu, dass mehrere derselben in den Mineralwassern selbst gar nicht und auch in den Sintern und Mutterlaugen nur in kleinen Mengen aufgefunden werden, und dass ihre Mengen aus einem anderen daneben vorkommenden Stoffe erschlossen werden. Wenn man erwägt, dass die nachherige Entdeckung von Arsenik in den Quellen von Rippoldsau, Wiesbaden und anderen weder auf die Beurtheilung des Wassers durch den Arzt, noch selbst auf die Aengstlichkeit des Patienten den allergeringsten Einfluss gehabt hat, so wird man zugeben, dass die Aufführung und Bestimmung von so wirkungslosen Stoffen wie Kieselerde, Thonerde, Fluor, Bor, Phosphorsäure und ähnlichen sowohl für den Arzt als den Patienten ohne alle Bedeutung sind. Die Quellen bringen eben Spuren von allen Stoffen mit sich, die sie bei ihrem Laufe in der Erde zu berühren Gelegenheit hatten. Man kann deshalb die Mineralwasseranalyse unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten auffassen, aus dem praktischen, wenn die

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 20.

Digitized by Google

wichtigen und wesentlichen Bestandtheile bestimmt und die unbestimmbaren nur als Spuren aufgeführt werden, oder aus dem wissenschaftlichen, wenn man alles aufsucht, wozu die Wissenschaft bis dahin die nöthigen Mittel gewährt. Ein wissenschaftliches Interesse ist selbst hieran nicht geknüpft, denn es ist eben gar nichts daran gelegen, ob zu den vielen als Seltenheiten vorkommenden Stoffen noch ein neuer, bisher noch nicht aufgefundener kam, selbst wenn es Platin oder Palladium wäre. Man pflegt deshalb auch jetzt schon bei der vollständigen Analyse die Aufsuchung der unbestimmbaren Stoffe einer ganz besonderen von der Analyse getrennten Arbeit zu überweisen. Diese Aufsuchung der Minima ist zwar eine sehr mühsame, den ganzen Scharfsinn des Chemikers in Anspruch nehmende, aber nichtsdestoweniger fast immer ganz nutzlose Arbeit, wenn in der Analyse neben den Gewichtsbestimmungen ein ganzer Schweif von „Spuren" zum Prunke aufgeführt werden kann.

Die natürlichen Mineralwasser zerfallen ihrer Zusammensetzung nach in zwei grosse Klassen, nämlich 1) die alkalischen und 2) die salinischen. Der bezeichnende Bestandtheil der ersten Klasse ist kohlensaures Natron, der der zweiten Klasse Kochsalz, Chlormagnesium, Chlorkalcium ohne kohlensaures Natron. Die alkalischen sind durch Auslaugung von krystallinischen Silicatfelsarten (Basalt, Dolerit, Granit etc.) durch kohlensaures Wasser entstanden; die salinischen durch Ausziehung von Steinsalzlagern durch reines oder kohlensaures Wasser. Die alkalischen Mineralwasser enthalten neben dem kohlensauren Natron noch schwefelsaures Natron und Kochsalz und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul.

Die salinischen Mineralwasser enthalten neben Kochsalz noch Chlorkalcium, Chlormagnesium und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul, wie die ersten. Die Bitterwasser enthalten als wesentlichen Bestandtheil schwefelsaure Bittererde.

Kieselerde, Thonerde, Kali, Fluorkalcium, schwefelsaurer Baryt und Strontian und andere sind in Wasser gelöst, kommen in beiden Klassen vor und bedingen weder einen Unterschied noch eine Qualität des Mineralwassers.

Die Analyse beider Arten von Mineralwasser ist verschieden, wenn man sie ohne Weiteres als solche angreift. Die alkalischen sind leichter zu analysiren, weil durch blosses Vertreiben der Kohlensäure die Alkali- und Erdsalze von einander getrennt werden. Es scheiden sich nämlich die in Wasser löslichen drei Natronsalze von den unlöslichen kohlensauren Erdsalzen.

Bei den salinischen findet dies durch Kochen nicht statt. Ich habe jedoch schon vor vielen Jahren (s. Rose's Analytische Chemie. 3. Auflage 1834. 2. Th. S. 563) die Methode eingeführt, die salinischen Mineralwasser nach dem Abkochen der kohlensauren Erden durch einen gewogenen Zusatz von reinem kohlensauren Natron in alkalische zu verwandeln. Alsdann ist der Gang der Analyse für beide vollkommen gleich.

Digitized by Google

Bevor wir in das Einzelne eingehen, will ich noch anführen, dass sämmtliche Bestandtheile des Mineralwassers am besten auf Volum von Wasser und nicht auf Gewicht reducirt werden. Es erleichtert dies die Arbeit wesentlich, Ganze- und Halbe-Literflaschen und Pipetten wird jeder Chemiker jetzt sicher besitzen. Mit welcher Leichtigkeit man ein ganzes oder halbes Liter Mineralwasser abmessen kann gegen eine Wägung, wird jeder mit diesen Arbeiten Vertraute gern zugeben. Da man ausserdem das specifische Gewicht des Wassers einmal bestimmt, so ist dadurch auch das absolute Gewicht gegeben. Die meisten Mineralwasser unterscheiden sich jedoch in ihrem specifischen Gewichte nur sehr unbedeutend von destillirtem Wasser, so dass ein Cubikcentimeter und ein Gramm fast gleichbedeutend sind. Wären sie es jedoch auch nicht, sondern das Volum vom Gewichte so verschieden, wie ein Liter Meerwasser von einem Kilogramm Meerwasser, so bleibt die Volumbestimmung eine vollkommene und absolute Bestimmung einer messbaren Grösse. Zudem werden ja auch die Mineralwasser nur dem Volum nach genossen und niemals gewogen, wodurch auch dieser Grund nicht Platz greifen kann. Bei sehr koncentrirten Flüssigkeiten, wie Mutterlaugen, mag die Gewichtsbestimmung beibehalten werden.

Man pflegt die Bestandtheile der Mineralwasser ziemlich allgemein auf 10000 Thle. Mineralwasser zu reduciren. Als solche Theile nehmen wir Cubikcentimeter und nicht Gramme, aus den eben entwickelten Gründen. Die Zahl 10000 hat sich als sehr bequem herausgestellt, weil dabei die Hauptbestandtheile, wie Kochsalz, kohlensaures und schwefelsaures Natron, kohlensaurer Kalk, als ganze Zahlen auftreten, welche sich dem Gedächtniss leichter als Decimalen einprägen. Sonst hat man auch vielfach die Analysen in Granen im Pfunde ausgedrückt. Wie unzweckmässig dieses Verfahren ist, geht schon daraus hervor, dass bei der Einführung des Zollpfundes zu 500 g, wobei das Verhältniss des Granes zum Pfunde ein ganz anderes geworden ist, alle diese Analysen umgerechnet werden müssen, wenn sie nicht geradezu als falsch erscheinen sollen. Die auf 10000 Theile berechneten Analysen behalten immer ihr richtiges Verständniss und beziehen die Gramme auf 10 Liter oder Kilogramm. Um die auf das Pfund in Granen berechneten Analysen auf 10000 Theile zu reduciren, damit sie mit anderen Analysen vergleichbar werden, kann man sich der folgenden kleinen Tafel bedienen. Das alte Pfund zu 16 Unzen enthält $16 \times 480 = 7680$ Gran; 1 Gran ist also $^1/_{7680}$ Pfund. Nach dem Satze $^1/_{7680} = \frac{x}{10000}$ ist

$$x = \frac{10000}{7680} = 1{\cdot}302,$$

Digitized by Google

Wir haben also:

Grane im Pfunde	Gramme in 10000 cbcm
1	1·302
2	2·604
3	3·906
4	5·208
5	6·510
6	7·813
7	9·115
8	10·417
9	11·717

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

und umgekehrt für Liebhaber des alten Systems sind:

Gramme in 10000 cbcm	Grane im Pfunde
1	0·768
2	1·536
3	2·304
4	3·072
5	3·840
6	4·608
7	5·376
8	6·144
9	6·912

Bestimmung der gesammten, der gebundenen und freien Kohlensäure.

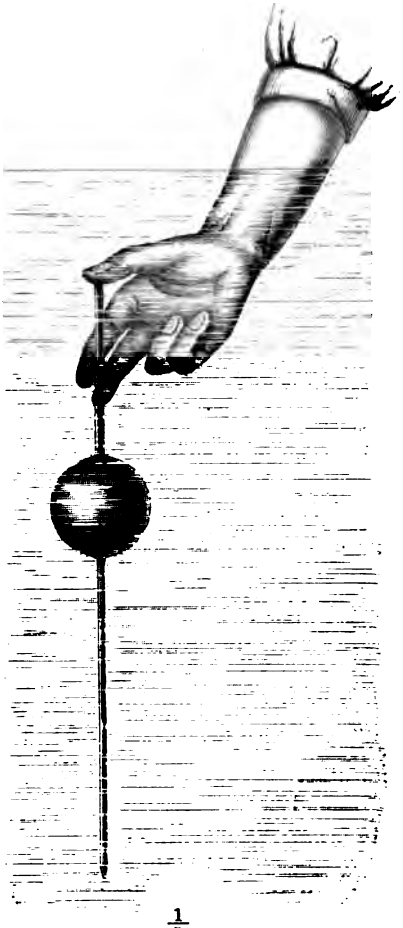
Diese Bestimmung geschieht nach den im vorigen Kapitel gegebenen Darstellungen. Die ganze Menge der Kohlensäure wird am besten nach Gewicht bestimmt, indem man 150 bis 200 cbcm Mineralwasser in eine mit kohlensäurefreiem Ammoniak und Chlorkalcium oder Chlorstrontium bereits versehene Flasche einfliessen lässt, zum Kochen erhitzt, vom Nieder-

Digitized by Google

schlag abfiltrirt, den ausgewaschenen Niederschlag sammt Filtrum in einen Kohlensäurebestimmungsapparat (Fig. 128, S. 515) bringt, mit Salzsäure die Kohlensäure austreibt und ihr Gewicht bestimmt. Das Verfahren ist einfacher, als wenn man den kohlensauren Kalk mit titrirter Salzsäure und Kali ausmisst. Eine Wägung gibt das Gewicht der gesammten Kohlensäure. Die Summe der gebundenen Kohlensäure wird aus dem Resultate der Analyse berechnet, und da diese gleich der halb gebundenen ist, so findet man die freie, wenn man die ganz gebundene zweimal von der Gesammtsumme abzieht.

Es wäre nun noch etwas über das Fassen des Mineralwassers an der Quelle zu sagen.

Fig. 141.



$\frac{1}{5}$

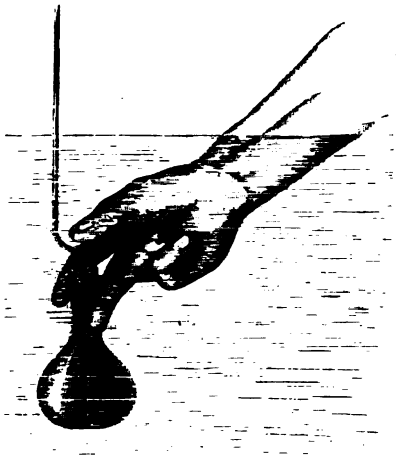
Fassen der Mineralwasser.

Ich bediene mich zu dieser Operation des nebenstehenden Apparates, Fig. 141. Eine kugelförmige Pipette, welche bis an eine Marke 300 bis 500 cbcm fasst und mit destillirtem Wasser ausgewogen ist, wird mit dem Daumen oben geschlossen und unter die Oberfläche des Mineralwassers geführt. Dann zieht man den Daumen weg und lässt das Wasser von unten eindringen, während oben die Luftblasen entweichen. Man lässt die Pipette ganz voll werden, zieht sie heraus und lässt bis an den Strich ablaufen. Nun hält man die Spitze der Pipette in die mit Ammoniak und Chlorkalcium versehene Flasche unter die Oberfläche dieser Flüssigkeit, und lässt durch Oeffnen des oberen Endes das Mineralwasser auslaufen. Es entsteht sogleich ein bedeutender Niederschlag von kohlensaurem Kalk, welcher sich bis zur Untersuchung zu Hause vollkommen abgesetzt hat. Man erwärmt die Flasche noch einmal in heissem Wasser, lässt abkühlen und bringt den Niederschlag auf ein Filtrum. Die fernere Behandlung ist schon oben beschrieben.

Digitized by Google

In Ermangelung einer passenden Pipette kann man das Wasser in jede beliebige, nicht abgemessene Flasche mit Hülfe einer Vorrichtung einlaufen lassen, welche ich im Jahre 1834 [1]) angegeben habe, Fig. 142. Eine Kochflasche wird mit einer kurzen, weiten Einlaufröhre, die bis nahe auf den Boden der Flasche geht, und einer engen Luftröhre, die bis über das Wasser geht, beide in einem Korke passend befestigt, versehen. Verschliesst man nun mit dem Daumen der rechten Hand die Einlaufröhre und taucht unter, so kann man durch Lüften des Daumens beliebig viel Wasser in die Flasche einlaufen lassen. Dies sieht man ganz deutlich, weil die Luft ohne Blasenwerfen entweicht. Sobald die Flasche bis nahe an den Hals gefüllt ist, schliesst man die Röhre wieder und zieht heraus. Die Versetzung mit Ammoniak und Abmessung des Volums wird bei der folgenden Operation genauer beschrieben werden.

Fig. 142.



Fassen der Mineralwasser.

Kann man wegen zu grosser Tiefe nicht an die Oberfläche des Wassers gelangen oder will man das Wasser aus noch grösseren Tiefen schöpfen, zu welchen man nicht mit dem Arme gelangen kann, so bediene ich mich der Vorrichtung, Fig. 143 (a. f. S.).

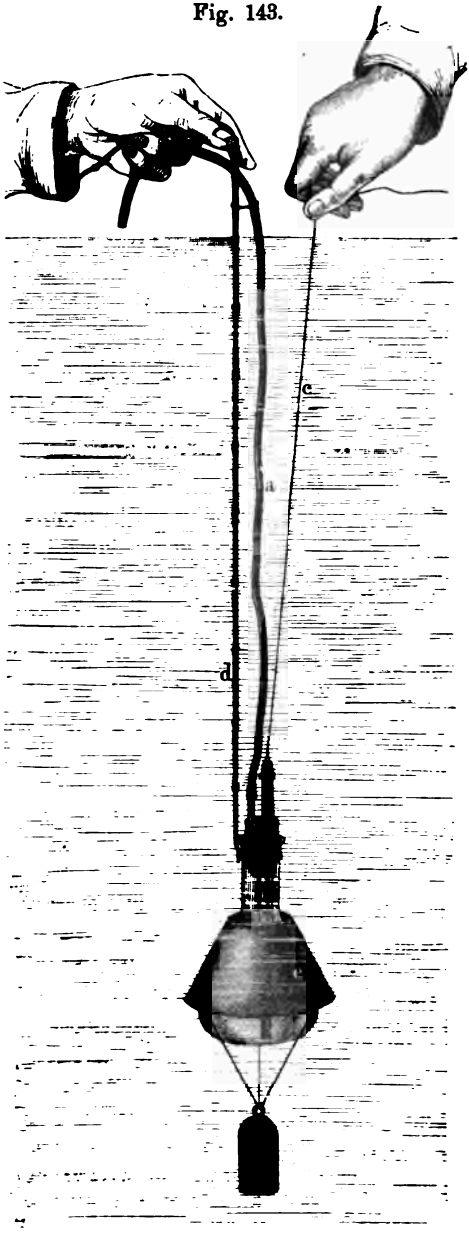
Eine Kochflasche von 400 bis 500 cbcm Inhalt, deren man mehrere von gleicher Halsweite zu diesem Zwecke sich aussucht, wird mit einem Korke versehen, welcher auf alle diese Flaschen passt. Dieser Kork ist zweifach durchbohrt. Die engere Bohrung enthält ein kürzeres, oben herausragendes Röhrchen von Glas, an welches eine lange und enge Röhre *a* aus vulcanisirtem Kautschuk angebunden wird. Dieselbe muss starke Wände haben, damit sie nicht durch den Wasserdruck zusammengedrückt werde. Sie ist bestimmt, die in der Flasche enthaltene Luft über Wasser entweichen zu lassen. Ein zweites, möglichst weites Rohr *b* geht beinahe auf den Boden der Flasche. Es ist aussen etwas gerundet und ausgeweitet, damit ein dünner Kork dasselbe schliessen kann. An diesen Kork ist der dünne Bindfaden *c* angebunden. Die Flasche wird an einer Schnur *d* ins Wasser gesenkt. Damit sie aber untergehe und sich gerade halte, ist ein abgestutzter Kegel *e* von Weissblech darüber geschoben, an welchem unten mit drei Schnüren ein Gewicht befestigt

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. 11, S. 231.

Digitized by Google

ist. Die Schnur *d* mit Schlinge geht um den Hals der Flasche, an welchem diese versenkt wird. Macht man vom Halse der Flasche an in die Schnur *d* Knoten von $^1/_2$ Fuss Entfernung, so kann man die Tiefe des Einflusses unter dem Wasserspiegel in Maass angeben.

Fig. 143.



Fassen vom Boden der Quelle.

Das Füllen dieser Flasche geschieht in der folgenden Art: Man schiebt den Blechkegel mit dem Gewichte über die Flasche, befestigt den Bindfaden *d* mit der Schlinge an deren Hals und setzt dann den Kork mit seinem Zubehör fest auf die Flasche. Nun lässt man den Bindfaden *d* und die Kautschukröhre *a* durch die linke Hand gleiten und hält in der rechten lose den an den Kork der Röhre *b* gebundenen dünnen Faden *c*. Wenn das Gewicht den Boden des Brunnens berührt oder überhaupt die Vorrichtung tief genug gekommen ist, zieht man mit einem leichten Ruck den Stopfen von der Röhre *b* ab. Es dringt alsdann das Wasser ein und füllt die Flasche vollständig.

Man zieht den Kork ab, giesst einige Güsse Wasser ab und pipettirt genau 10 oder 20 cbcm Ammoniak dazu, verstopft die Flasche und markirt aussen mit einem Bleistiftstrich auf einem

Digitized by Google

Papierstreifen die Höhe des Flüssigkeitsmeniscus, wenn die Flasche horizontal steht.

Diese Füllungen gehen sehr leicht, und der ganze Apparat dazu ist zusammenlegbar und transportable.

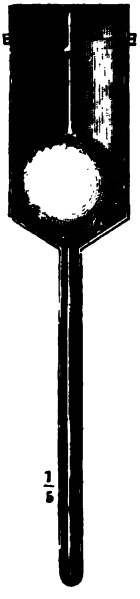
Man füllt in der gleichen Art die übrigen Flaschen, welche man bei sich hat.

Da man sich dieser Apparate meistens nur auf Reisen bedient, so ist es wichtig, alle Utensilien dazu in einem Kasten vereinigt zu haben. Dieselben sind:

1. Vier bis fünf Kochflaschen von etwa 20 bis 22 mm weitem Halse und 400 bis 500 cbcm Inhalt.

2. Eine Pipette von 300 bis 400 cbcm Inhalt in einem blechernen Futteral, Fig. 144. Ohne dies Futteral würde man sich möglicherweise in der Lage sehen, an Ort und Stelle, nach gemachter Reise, nicht operiren zu können. Die schiefen Seiten des Futterals sind mit mehrfachen durchbrochenen und ausgeschnittenen Papierringen belegt, damit die Pipette weich ruhe. In den Boden des Deckels ist eine Kautschukplatte gekittet, welche die Pipette leicht andrückt und jedes Schütteln verhindert.

Fig. 144.



Grosse Pipette in Reisefutteral.

3. Eine Flasche mit reinem kohlensäurefreien Ammoniak und so weit, dass die Pipette Nro. 4 hineingeht.

4. Eine 10 cbcm-Pipette in 10tel cbcm getheilt.

5. Der Senkapparat (Fig. 143), den man jedoch, wenn die Quelle nicht tief und mit der Hand zugänglich ist, entbehren kann. Derselbe besteht, ausser der Kochflasche von Nro. 1:

a. aus dem Blechkegel mit Gewicht,

b. der Schnur am Halse, mit Knoten,

c. dem Korke und Zubehör, bestehend aus den zwei darin sitzenden Glasröhren, der Kautschukröhre und dem Bindfaden mit Abziehkork.

Zum Aufbewahren der gefällten trüben Flüssigkeit kann man gewöhnliche Arzneigläser von cylindrischer Form und sogenanntem doppelten Glase mit Kork und Champagnerknoten fest geschlossen gebrauchen.

Man kann aber auch den Niederschlag vom kohlensauren Kalk durch Filtration getrennt allein mit nach Hause nehmen, in welchem Falle man eine kleine Spirituslampe mit Stativ, Filter und Trichter nothwendig hat, sowie destillirtes Wasser zum Auswaschen; und wollte man die Bestimmung sogleich an der Quelle vornehmen, so hätte man noch titrirte Salzsäure und Kaliflüssigkeit, Lackmuspapier und eine Bürette nothwendig, da die Gewichtsbestimmung jedenfalls auf der Reise mehr Schwierigkeiten bereitet.

Digitized by Google

Die fernere Behandlung der Niederschläge zur Bestimmung der Kohlensäure ist im vorigen Kapitel genau beschrieben.

Im Allgemeinen ist der Gehalt der Mineralwasser an freier Kohlensäure eine sehr veränderliche Grösse, welche vom Barometerstande abhängt, und deren Bestimmung eigentlich gar nicht so viel Mühe werth ist, als sich die Chemiker damit gegeben haben, um haarscharfe Zahlen zu erhalten. Wird das Wasser versendet oder in ein Glas eingegossen, so passt keine Analyse mehr, und dennoch geschieht das Erste in den meisten, das Letzte in allen Fällen.

Es hat deshalb auch ein gewisses Interesse, die Menge der Kohlensäure zu kennen, welche das versendete Wasser noch im Kruge oder der Flasche hat. Es kann dies durch die folgende Methode geschehen. Man wählt einen konischen Kautschukstopfen mit zwei Löchern, Fig. 145, der in die Mineralwasserkrüge passt, welche eine ziemlich gleiche Weite von 20 bis 22 mm haben. Durch eine Oeffnung geht eine Blaseröhre eben nur durch den Stopfen; durch die andere ein doppelt gebogenes Heberrohr, welches bis auf den Boden des Kruges und ausserhalb eben so weit hinabreicht [1]). Die Vorlegeflasche ist mit Chlorkalcium-Ammoniak versetzt und damit gewogen. Man öffnet den Krug durch einen Stopfenzieher, setzt sogleich die Hebervorrichtung mit Kautschukstopfen fest ein und den äusseren Schenkel in die Messflasche und bläst in den Krug. Das Wasser steigt nun leicht über und der Heber fliesst von selber weiter, bis man zur rechten Zeit die ganze Vorrichtung aus Krug und Flasche herauszieht. Das Wasser kommt so vom Boden der Flasche mit seinem ganzen Gehalt an Kohlensäure. Die Messflasche wird wieder gewogen, um das Gewicht des Mineralwassers zu erhalten, und dann in bekannter Weise durch Aufkochen etc. weiter behandelt.

Fig. 145.

Kohlensäure im Kruge.

Die freie Kohlensäure muss auf das Volum des natürlichen Wassers

[1]) Ist in der Zeichnung verfehlt.

Digitized by Google

berechnet werden, damit man einen Vergleich über die Sättigung des Wassers mit kohlensaurem Gase habe. Es ist bekannt, dass reines destillirtes Wasser etwas mehr als sein gleiches Volum Kohlensäure von derselben Temperatur und normalen Barometerstand aufnimmt. Henry gibt 1·08 und Saussure 1·06 Volum an. Bunsen[1]) gibt für 8° C. 1·2809; für 9° C. 1·2311; für 10° C. 1·1847; für 11° C. 1·1416; für 12° C. 1·1018; für 13° C. 1·0653; für 14° C. 1·0321 Volumprocente an. Ich habe bis jetzt alle Mineralwasser, welche bis an die Oberfläche Gasblasen treiben, gesättigt gefunden, sie enthielten zum Theil noch etwas mehr, als obige Zahlen besagen. Dies darf jedoch nicht wundern, weil die Absorptionsversuche mit reinem Wasser sehr schwierig sind und dabei leicht Unsicherheiten vorkommen können. Der Versuch der Bestimmung der wirklich vorhandenen Kohlensäure ist in jedem Falle viel sicherer, als die Feststellung, ob ein gewisses Volum Wasser unter gegebenen Umständen absolut mit kohlensaurem Gase gesättigt sei. Bei den kalten sprudelnden Säuerlingen ist jedenfalls die Angabe, dass sie nach ihrer äusseren Erscheinung gesättigt seien, schon sehr bezeichnend.

Die Berechnung der Kohlensäurevolume aus den Grammen geschieht umgekehrt, wie in den Rose'schen Tafeln das Gewicht aus dem reducirten Volum berechnet wird. Es steht durch genaue Versuche fest, dass 1000 cbcm kohlensaures Gas bei 0° R. und 760 mm Barometerstand 1·9663 Gramm wiegen. Danach nimmt bei denselben Normalverhältnissen das Gramm an kohlensaurem Gas die S. 510 in der Tabelle angegebenen Volumina ein. Mit dieser Tabelle berechnet man die Gramme des kohlensauren Gases durch eine einfache Addition in Cubikcentimeter.

Gesetzt, es wären 21·76 g Kohlensäure in Volume zu verwandeln, so ist

20	g	=	10169·6	cbcm
1	„	=	508·48	„
0·7	„	=	355,936	„
0·06	„	=	30·5088	„
also 21·76	g	=	11064·5248	cbcm

Dividirt man nun diese Cubikcentimeter durch das Volum des Wassers, in Cubikcentimeter oder Gramm ausgedrückt, so erhält man die Angabe, dass ein Volum Wasser so viel Volum kohlensaures Gas bei 0° und 760 mm Bar. enthalte.

Bestimmungen der festen Bestandtheile.

Jede Analyse eines Mineralwassers enthält eine Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile zur Kontrole der nachherigen eigentlichen Analyse. Besitzt man eine Platinschale von ungefähr 100 mm Durchmesser, so dient diese am besten zu einer solchen Bestimmung. Man

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 20.

Digitized by Google

wägt die Platinschale genau, nachdem man sie eben aus der Chlorkalciumglocke herausgenommen hat. Die Wage muss vorher gleichschwebend gemacht sein. Das Gewicht der Schale notirt man im Kasten der Wage selbst. Man gibt nun mit einer 100 cbcm Pipette dieses Maass von Wasser hinein. Fasst die Schale diese Menge nicht, so nimmt man nur 50 cbcm zuerst, und fügt nachher, wenn diese Menge beinahe verdunstet ist, noch einmal 50 cbcm hinzu. Das Verdampfen des Wassers muss ohne Kochen und Spritzen geschehen. Am sichersten nimmt man gleich im Anfang ein Wasserbad, indem man die Platinschale auf den Rand eines passenden Gefässes setzt. Auch kann man eine entfernte kleine Weingeist- oder Gasflamme, ein Nürnberger Nachtlicht oder einen warmen Trockenraum dazu benutzen. Wenn die Masse trocken geworden ist, lässt man sie noch eine Zeit lang an demselben Orte stehen und erhitzt sie dann in einem eisernen Löffel in Sand eingesetzt so lange, bis eine aufgelegte Platte von dickem Spiegelglas keinen Anflug mehr zeigt. Wenn die Salzmasse noch feucht ist, entsteht leicht Verlust durch Spritzen.

Die heisse Schale setzt man unter die Chlorkalciumglocke, lässt sie abkühlen und wägt sie dann mit dem Inhalt genau aus. Durch Abzug der Schale erhält man den Inhalt in Grammen. Man macht gern diese Operation noch einmal, um aus der Uebereinstimmung der Zahlen einen Anhaltepunkt für die Zuverlässigkeit derselben zu erhalten.

Nach diesem Verfahren kann man aus 100 cbcm Wasser die Summe der festen Bestandtheile mit grösserer Schärfe bestimmen, als man sonst bei viel grösseren Mengen Wasser im Stande war; denn man kann die schärfste analytische Wage anwenden und hat gar keine Verluste zu befürchten. Es ist ganz unmöglich die in einer grösseren Porzellanschale eingeengten Stoffe in eine kleinere Schale ohne Verluste zu übertragen, da die kohlensauren Erden fest anhaften und durch ihre weisse Farbe nicht wahrgenommen werden, und ebenso unmöglich ist es, in einer Porzellanschale, deren Gewicht das des Inhaltes viele hundert Male übersteigt, die Gewichtsbestimmung selbst vorzunehmen. Zur wirklichen Analyse werden grössere Mengen Mineralwasser von 5 bis 10 Liter verwendet.

Beim Eindampfen der kohlensaures Natron und Bittererde haltigen Mineralwasser bildet sich ein Doppelsalz von beiden Bestandtheilen, welches durch Wasser nicht zerstört wird, sondern es löst sich Bittererde auf und kohlensaures Natron bleibt im Rückstande zurück. Das Filtrat reagirt unendlich lange alkalisch. Dieses Doppelsalz wird durch Glühen zerstört, so dass nur kohlensaures Natron sich auszieht und reine Bittererde übrig bleibt. Da man nun nicht leicht eine Platinschale besitzt, welche gross genug ist, ein oder zwei Liter Mineralwasser darin abzudampfen, und dann am Ende noch eine solche Schale schwer zum Glühen zu bringen ist, so muss das Glühen in einer kleineren Platinschale geschehen. Um dies möglich zu machen, muss man während des Abdampfens die Bildung eines Niederschlages verhindern, welcher von der Porzellanschale nicht leicht zu entfernen ist. Man dampft also das Mineral-

Digitized by Google

wasser in einer Porzellanschale ein, nachdem man es vorher mit Ameisensäure versetzt hat, wodurch sich nun kein Niederschlag bildet. Die Ameisensäure hat vor der sonst wohl angewendeten Essigsäure den Vorzug, dass ihre Salze beim Verbrennen keine Kohle geben, und man auf diese Weise den Inhalt einer grossen Porzellanschale ohne Verlust in eine kleine Platinschale bringen kann. Man dampft zuerst in der grossen Porzellanschale zur Trockne ein, löst in destillirtem Wasser und erhält so die Kieselerde ganz, die sich sonst durch eine Anzahl Niederschläge durchzieht. Sollte sie ausserdem noch Eisenoxyd enthalten, so lässt sich dies mit Salzsäure ausziehen, in einer Platinschale mit Zink reduciren und mit Zehntel empirischer Chamäleonlösung bestimmen.

Die Lösung der ameisensauren Erdsalze und der Natronsalze filtrirt man in die Platinschale, dampft zur Trockne im Wasserbade ein, erhitzt allmälig stärker und zuletzt zu gelindem Glühen. Die Salzmasse ist gewöhnlich etwas grau, enthält aber keine nennenswerthe Menge Kohle.

Durch Kochen mit destillirtem Wasser lösen sich die Natronsalze auf und ein Rest Bittererde scheidet sich ab, der in einem kalten Filtrat gelöst bleibt und erst durch nachheriges Kochen gefällt wird, dann aber eine neue Filtration verlangt. Indem man heiss filtrirt, erhält man die drei Natronsalze im Filtrat und die Erdsalze und das Eisenoxyd auf dem Filtrum.

Bestimmung der in Wasser löslichen Salze.

Dieselben sind kohlensaures und schwefelsaures Natron und Chlornatrium und kleine Mengen Kali.

Man hat eine ansehnliche Zahl Verfahrungsarten, diese drei Salze zu bestimmen.

Man dampft sie noch einmal ein, um ihre Summe zu erhalten. Dies geschieht in derselben Platinschale und lässt eine grosse Schärfe zu. Man erhitzt bedeckt, aber nicht bis zur Glühhitze, lässt unter der Chlorkalciumglocke erkalten und wägt aus. Es ist nothwendig, die Summe der Bestandtheile zu wissen, wenn man einen Bestandtheil, beispielsweise das kohlensaure Natron, aus der Differenz bestimmen will. Für den Fall, dass man dies nicht beabsichtigt, ist es immer sehr gut, diese Summe der Kontrole wegen zu kennen. Von den besseren Bestimmungsmethoden mögen hier einige folgen:

1) Man titrirt das kohlensaure Natron mit Zehntel-Salpetersäure unter Anwendung von Lackmus oder Kochenilletinktur, setzt dann einfach chromsaures Kali zu und titrirt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung, fügt einige Tropfen Salzsäure zu, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum nach Gewicht; oder die Schwefelsäure in einer neuen Portion Wasser mit Salzsäure und Chlorbaryum.

2) Man bestimmt das Chlor direct mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung; dann versetzt man eine gleiche Menge Wasser mit Salz-

Digitized by Google

säure und dampft zur Trockne ein, löst in Wasser auf und bestimmt das Chlor mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung. Die Cubikcentimeter der ersten Chlorbestimmung von dieser letzten Zahl abgezogen, lassen die Cubikcentimeter der Silberlösung, welche dem kohlensauren Natron entsprechen. Gibt sehr genaue Resultate.

3) Man verdünnt die löslichen Salze zu 300 cbcm und bestimmt in 100 cbcm das kohlensaure Natron durch Titriren mit Zehntel-Salzsäure, in anderen 100 cbcm das Chlor mit Zehntel-Silberlösung, in den letzten 100 cbcm die Schwefelsäure mit Salzsäure und Chlorbaryum nach Gewicht.

4) Alle drei aus der ganzen Menge gewichtsanalytisch.

Man bringt die Lösung der Salze zum Kochen und fällt mit neutralem essigsauren Kalk; es fällt kohlensaurer Kalk, dem kohlensauren Natron entsprechend, nieder. Durch Kochen wird er dicht (Arragonit) und lässt sich leicht auswaschen.

Im Filtrat fällt man mit essigsaurem Baryt die Schwefelsäure; im Filtrat von diesem mit Silberlösung das Chlor als Chlorsilber, welches gewogen wird. Wenn viel Schwefelsäure vorhanden ist, so muss die erste Flüssigkeit ansehnlich verdünnt und das Auswaschen mit essigsaurem Baryt geprüft werden, bis dieser keine Trübung mehr gibt.

Der kohlensaure Kalk wird, nachdem man zuerst das Filtrum verbrannt hat, nur stark erhitzt, aber nicht geglüht. Wenn sich kohlensaurer Kalk so fest ans Glas gesetzt hat, dass man ihn mit einer Feder nicht lösen kann, so löst man ihn in einigen Tropfen Ameisensäure, bringt diese Lösung in den Platintiegel, verdampft und glüht und verbrennt dann zugleich das Hauptfiltrum. Kohlensaurer Kalk $\times$ 1·06 $\left(\text{nämlich } \frac{53}{50}\right)$ ist gleich kohlensaurem Natron. Das Resultat ist sehr nahe richtig, wegen der geringen Löslichkeit des kohlensauren Kalkes gewöhnlich etwas zu schwach. 1·781 g kohlensaures Natron gaben 1·678 g kohlensauren Kalk, welcher sich auf 1·779 g kohlensaures Natron berechnet.

Oder 5) die kochende Lösung der drei Salze fällt man mit essigsaurem Baryt in kleinem Ueberschuss, filtrirt, wäscht aus. Den Niederschlag spritzt man in ein Becherglas, setzt Salzsäure zu bis zum Auflösen des kohlensauren Baryts und filtrirt. Auf dem Filtrum bleibt schwefelsaurer Baryt gleich dem schwefelsauren Natron, SO_3, $BaO \times 0{\cdot}609 = SO_3$, NaO. Das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt, gibt schwefelsauren Baryt, entsprechend SO_3, $BaO \times 0{\cdot}455 = CO_2$, NaO_1 dem kohlensauren Natron. Im ersten Filtrat vom kohlensauren und schwefelsauren Baryt fällt man das Chlor titrimetrisch oder nach Gewicht.

Oder 6) wenn die Summe der löslichen Salze bekannt ist, übersättigt man mit Essigsäure, fällt die Schwefelsäure heiss mit chlorfreiem essigsauren Baryt, im Filtrat das Chlor mit Silberlösung, und berechnet das kohlensaure Natron aus der Differenz.

Ein kleiner Gehalt an Kali findet sich in den meisten Mineralwassern.

Digitized by Google

Man verwendet zu seiner Bestimmung eine besondere und gewöhnlich grössere Menge des Wassers von mehreren Litern.

Man dampft mit etwas Barytwasser zur Trockne ein. Der Ueberschuss des Baryts zieht Kohlensäure an und wird unlöslich. Man löst heiss auf, filtrirt, setzt Chlorplatin zu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Die Salzmasse zieht man erst mit etwas schwächerem Weingeist, zuletzt mit stärkerem aus und bestimmt das Chlorplatinkalium nach Gewicht, nachdem das Filtrum vorher gewogen war.

Zu einer vorläufigen Analyse eines neuen Wassers, welche nur bestimmen soll, ob eine vollständige gemacht werden soll, genügt das Folgende. Man dampft einen halben Liter in einer Porzellanschale fest zur Trockne ein, filtrirt mit heissem Auswaschen in eine kleine Platinschale, dampft zur Trockne ein und bestimmt das Gewicht. Man löst in Wasser, titrirt das kohlensaure Natron mit Zehntel-Salpetersäure und, nachdem man die saure Reaction mit einem Tropfen kohlensauren Natrons weggenommen hat, misst man das Chlor mit Zehntel-Silberlösung. Das schwefelsaure Natron ergibt sich aus der Differenz.

Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

Wenn man nach der oben beschriebenen Methode die Kieselerde mit Ameisensäure abgeschieden hat, so enthalten die von der Auflösung der Natronsalze übrig bleibenden unlöslichen Bestandtheile wesentlich den kohlensauren Kalk, die Bittererde und das Eisenoxyd.

Gewöhnlich löst man Alles in Salzsäure auf, fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak, dann im Filtrat den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak, dann in diesem Filtrat die Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak.

Der oxalsaure Kalk wird durch schwaches Glühen im offenen Tiegel in kohlensauren verwandelt und als solcher gewogen. Es ist analytischer Unverstand den kohlensauren Kalk durch starke Hitze zu kausticiren, denn erstlich wird das Gewicht von 50 auf 28 vermindert, so dass jeder Fehler (Filterasche) einen grösseren Einfluss hat, sodann hat man kein anderes Mittel, die vollständige Kausticirung zu bestätigen, als dass man Säure aufgiesst, und wenn jetzt Aufbrausen eintritt, so muss man von neuem auflösen, fällen, auswaschen, trocknen, glühen und dann vielleicht noch einmal.

Das Eisenoxyd erhält man nach Gewicht durch Einäscherung des Filtrums. Da es meistens nur sehr wenig beträgt und die Filterasche selbst oft mehr beträgt, so kann diese Bestimmung keine sehr scharfe sein. Ausserdem werden Spuren von Phosphorsäure, wenn solche vorhanden sind, ebenfalls darin stecken. In diesem Falle sieht man am besten von der Gewichtsbestimmung durch die Wage ab und bedient sich dazu der Titrirmethode. Das auf dem Filtrum ausgewaschene Eisenoxyd von der Fällung durch Ammoniak löst man in einigen Tropfen Schwefelsäure und süsst in eine Platinschale aus, setzt ein Stückchen eisenfreies

Digitized by Google

Zink dazu und lässt die Reduction bedeckt vor sich gehen. Zuletzt bestimmt man das Eisen mit $^1/_{10}$ empirischen Chamäleon. Bei Stahlwassern, wo es vorzüglich auf genaue Bestimmung des Eisens ankommt, verfährt man eben so. Niemals soll man das Eisen aus dem frischen Wasser zu bestimmen versuchen, ohne es vorher eingedampft zu haben, weil die natürlichen Verdünnungen zu gross sind.

Schwefelwasser.

Wir hätten hier nur den Schwefelwasserstoff zu beachten, da alle übrigen Bestandtheile in gleicher Weise wie oben bestimmt werden. Das gewöhnliche Verfahren, den Schwefelwasserstoff zu bestimmen, besteht in Anwendung der titrirten Jodlösung mit frisch bereiteter Stärkelösung. Die Jodlösung nimmt man sehr dünn, zehntel oder hundertel. Man füllt etwa 500 cbcm Wasser in eine Flasche, welche noch Umschütteln gestattet, setzt Stärkelösung hinzu und dann die $^1/_{100}$-Jodlösung, bis die blaue Färbung stehen bleibt. Da diese Operation rasch geschehen kann, so ist von der Oxydation durch die Luft nichts zu befürchten. Jedoch kann durch das Umgiessen des Wassers etwas Schwefelwasserstoff verloren gegangen sein. Um jedoch noch diesen Einwurf zu vermeiden, kann man eine etwas grössere gemessene Menge Jodlösung, als man durch einen vorläufigen Versuch gefunden hat, in eine Flasche füllen, dann aus der in der Quelle gefüllten 250 cbcm Pipette diese Menge einmal oder mehrmal einlaufen lassen, und den Rest der Jodlösung mit einer gleich starken Lösung von unterschwefligsaurem Natron zurückmessen.

Sehr sichere Bestimmungen können durch Fällungen mit Metallen ausgeführt werden. Mit Salzsäure versetztes arseniksaures Natron wird mit einer grösseren gemessenen Menge des Schwefelwassers in einer gut verschliessbaren Flasche gemischt und längere Zeit stehen gelassen, damit sich der Niederschlag von Schwefelarsen am Boden sammle. Man zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, bringt den Niederschlag auf ein Filtrum, wäscht aus, löst ihn dann durch Ammoniak vom Filtrum und lässt in eine kleine Platinschale laufen. Nach vollständigem Verdampfen und Austrocknen bestimmt man das Gewicht, da man das der Schale kennt. Es ist dies sicherer und leichter als auf einem getrockneten Filtrum zu wägen; $AsS_3 \times 0{\cdot}414 = SH$. Oder man fällt mit Kupferchlorid und lässt absetzen, darauf Abgiessen der klaren Flüssigkeit, Sammeln und Auswaschen des Niederschlags. Man spritzt denselben vom Filter. oxydirt mit Euchlorin oder Bromwasser, fällt mit Chlorbaryum und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach Gewicht; $SO_3, BaO \times 0{\cdot}1545 = SH$. Man kann annehmen, dass in allen Schwefelwassern, welche viel freie Kohlensäure enthalten, der Schwefelwasserstoff im freien, blos absorbirten Zustande vorhanden sei und deshalb auch kein Schwefelnatrium bestehen kann. In diesem Falle ist auch das Natron als Bicarbonat vorhanden, welches gegen die Jodstärke indifferent ist.

Digitized by Google

Salinische Mineralwasser.

1) Zur Bestimmung der Summen der Bestandtheile pipettirt man 100 cbcm in die Platinschale, setzt gewogenes 1 bis 2 g trocknes, chemisch reines kohlensaures Natron zu, so dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt, und notirt die zugesetzte Menge kohlensauren Natrons. Man dampft zur Trockne ab, ohne Umrühren und Spatel, erhitzt zuletzt im Sandbade bis die kalte Glasplatte keinen Anflug mehr zeigt und bestimmt das Gewicht des Restes, wenn er unter der Chlorkalciumglocke keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Nach Abzug des kohlensauren Natrons erhält man das Gewicht der Bestandtheile rein. Das kohlensaure Natron verwandelt das Chlormagnesium und Chlorkalcium in kohlensaure Bittererde und Kalk, welche nicht hygroskopisch sind und auch bei der Erhitzung keine Salzsäure verlieren, wie das Chlormagnesium.

2) Zur Analyse dampft man 1 Liter in einer Porzellanschale auf ein kleines Volum, aber nicht zur Trockne ein, filtrirt, und erhält die Erdsalze und Eisen auf dem Filtrum. Trennung wie oben (S. 551).

3) Das Filtrat von den Erden wird eingeengt mit einer konzentrirten Lösung von kohlensaurem und reinem Ammoniak gefällt, und nach längerem Stehen mit einer ebensolchen ausgewaschen[1]). Die Stärke dieser Flüssigkeit ist ungefähr: 180 cbcm Ammoniak von 0·92 specifisches Gewicht (oder 390 cbcm von 0·96) und 230 g anderthalb kohlensaurem Ammoniak zu 1 Liter gelöst. Nachdem die erste Fällung mit dieser Flüssigkeit in einem gewissen Ueberschuss bewerkstelligt ist, bringt man auf ein Filtrum und wäscht mit einer verdünnten Lösung derselben Flüssigkeit nach, bis die abfallenden Tropfen auf Platinblech fast ganz verdunsten.

4) Auf dem Filtrum bleiben kohlensaurer Kalk und Bittererde, die man in Salzsäure löst und mit oxalsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron-Ammoniak in bekannter Weise trennt.

5) Die eingedampften Flüssigkeiten der ammoniakalischen Lösung zur Trockne gebracht und geglüht, geben Kochsalz und schwefelsaures Natron.

6) Aus einer besonderen Portion bestimmt man die Schwefelsäure allein und berechnet sie auf schwefelsaures Natron. Zieht man dies von 5) ab, so bleibt Chlornatrium direct bestimmt, während man es sonst nur aus dem Chlorgehalt berechnete.

7) Eine Chlorbestimmung im Ganzen dient nur zur Kontrole.

8) Kali, mit Barytwasser, wie oben (S. 551).

Fresenius[2]) bemerkt, dass durch blosses Kochen der salinischen Mineralwasser nicht alle kohlensaure Bittererde niederfalle. Es geschehe

---

[1]) Vergl. Pogg. 104, 482.

[2]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 338.

Digitized by Google

dies nicht aus reinem Wasser, noch weniger, wenn dasselbe Kochsalz, am wenigsten, wenn es Salmiak enthält, welcher sich bei aufmerksamer Prüfung wohl in allen salinischen Wassern finden lasse. Im Falle Ammoniaksalze vorhanden sind, dürfte es überhaupt unmöglich sein, die in Kohlensäure gelöste Bittererde und den Kalk zu bestimmen, indem beide die Ammoniaksalze bei der Siedehitze zersetzen und Ammoniak austreiben. Ohne diese Rücksicht möchte es wohl genügen, das Mineralwasser soweit einzudampfen, als es ohne Zersetzung des Chlormagnesiums geschehen kann, und dann die ausgeschiedenen Erden zu trennen und zu bestimmen. Das Ammoniak kann man nur in einer grösseren Menge des Mineralwassers, etwa 2 Liter, bestimmen. Man versetzt sie mit etwas reiner Salzsäure zu deutlich saurer Reaction, und kocht in einer Retorte zu einem kleinen Volum ein. Das Abdampfen in offener Schale würde in einem Laboratorium, wo ammoniakalische Dämpfe immer zirkuliren, nicht frei von Einwürfen sein, dagegen in freier Luft ohne erhebliche Gefahr. Die kleine Menge Flüssigkeit bringt man mit Natronhydrat in eine Destillirgeräthschaft, und legt zwei Absorptionsflaschen mit reinem destillirten Wasser vor, welches vorher mit Kochenilletinctur geprüft ist und dieselbe nicht violett färbt. Man treibt nun das Ammoniak durch Destillation aus, und titrirt es mit $^1/_{10}$ Oxalsäure und Kochenilletinctur. Als Bestandtheil des Mineralwassers hat das Ammoniak keinen Werth.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Mineralwasser muss man sich grösserer Mengen Wassers bedienen, da die Abweichung vom destillirten Wasser nicht gross ist, also bei kleinen Mengen kaum deutlich genug hervortritt. Bei einer genügend starken und zugleich empfindlichen Wage kann man die 500 cbcm Flasche anwenden. Gasreiche Mineralwasser müssen durch Schütteln in einer nicht ganz gefüllten Flasche so weit abgearbeitet werden, dass sie keine Gasblasen mehr absetzen. Das Einhalten der richtigen Temperatur, wobei die Flasche geaicht ist, darf nicht übersehen werden. Es ist dies ein Vorzug der mit vollem Gewichte geaichten Flaschen (vgl. S. 45), dass man sie zu diesem Zwecke verwenden kann. Nach dem Wägen sieht man noch einmal zu, ob sich keine Gasblasen an das Gefäss abgesetzt haben, im anderen Falle schüttelt man sie lose und wägt von Neuem. Je enger der Hals der Flasche ist, desto schärfer kann die Bestimmung geschehen. Fresenius[1]) hat zu diesem Zwecke eine im Halse ausgezogene Flasche mit Theilung empfohlen, die sich ganz gut dazu eignet. Mit einer dünnen Pipette kann man den Stand des Wassers auf Haarschärfe stellen. Das specifische Gewicht der Mineralwasser ist im Ganzen eine sehr unbedeutende Thatsache mit der man nichts machen kann.

Alle Mineralwasser enthalten neben ihren Hauptbestandtheilen, auf welche sich ihre Heilwirkung gründet, kleine Mengen von Stoffen, deren

[1]) Dessen Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 178.

Digitized by Google

Aufsuchung und Bestimmung man von der Hauptanalyse trennt, und wozu man besondere und grössere Mengen des Mineralwassers verwendet. Sie sind wegen ihrer höchst unbedeutenden Menge ganz ohne Wirkung, selbst wenn sie Arsen, Jod oder ähnliche Stoffe enthalten; meistens aber sind sie schon ihrer Natur nach indifferent, wie Fluor, Thonerde, Phosphorsäure, Strontian, Salpetersäure, Ammoniak u. a.

Phosphorsäure. Eisenoxydulhaltige Wasser geben an der Luft einen Niederschlag, welcher alle PO_1 an Eisenoxyd gebunden enthält. Im Falle sie kein Eisenoxydul enthalten, setzt man kleine Mengen von Eisenchlorid zu und erzeugt durch Kochen den Niederschlag. Dasselbe wird ausgewaschen, mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, das Filtrat mit Salmiak versetzt und mit Bittererdemixtur gefällt. Der Niederschlag wird als phosphorsaure Bittererde gewogen.

Jod und Brom. Grosse Mengen Wasser (nach Umständen 50 bis 60 Liter) werden eingekocht, der Rest mit 96 procent. Weingeist ausgezogen, mit einem Tropfen Aetzkali eingedampft, schwach geglüht, um organische Stoffe zu zerstören, dann in Wasser gelöst. Man kann nach Sättigung des Kalis das Jod mit Palladiumchlorür oder Kupferchlorür fällen, oder dasselbe mit rauchender rother Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff ausscheiden und mit $^1/_{100}$ unterschwefligsaurem Natron messen. Das Brom kann man durch Fällen mit gemessener $^1/_{10}$ Silberlösung und aus dem Gewicht des Niederschlags (S. 362) berechnen.

Salpetersäure. Eindampfen zu einem kleinen Volum, und aus einer Retorte mit Zink und Eisenfeile durch Destillation mit Aetzkali als Ammoniak ausscheiden, welches, in Salzsäure aufgefangen, zur Trockne gebracht, mit Chlorplatin gefällt wird und als Chlorplatinkalium oder Platin bestimmt wird, oder auch mit $^1/_{100}$ Silberlösung titrirt werden kann.

Strontian ist zugleich mit Kalk durch Oxalsäure gefällt und im kohlensauren Kalk enthalten. Auflösen in Salpetersäure, Eintrocknen und Ausziehen des salpetersauren Kalks durch Weingeist, wobei salpetersaurer Strontian zurückbleibt. Nach der Wägung Prüfung auf Flammenreaction.

In Betreff der Aufstellung der Bestandtheile eines Mineralwassers ist mit Sicherheit anzunehmen, dass bei vollständiger Lösung jede Basis mit jeder Säure in Verbindung ist. Eine Lösung von 1 Atom schwefelsauren Natron und 1 Atom Chlorkalium ist ganz gleich einer Lösung von 1 Atom schwefelsauren Kali und 1 Atom Chlornatrium. Geschmack, specifisches Gewicht, Dampfspannung, Verhalten bei Kälte und Verdunstung ist bei beiden Lösungen absolut gleich und man muss annehmen, dass in dieser Lösung die vier genannten Salze vorhanden sind, aber ihre Mengen lassen sich nicht bestimmen. Man muss deshalb bei Aufstellung ein Prinzip annehmen, wenn auch nur ein willkürliches, und das natürlichste ist, dass man sie nach ihrer Schwerlöslichkeit ordnet. Unter den genannten vier Salzen ist schwefelsaurer Kali das am schwersten lösliche und wir stellen deshalb die vier Salze als schwefelsaures Kali und Chlornatrium auf. Wäre mehr Schwefelsäure als Kali vorhanden, so würde auch noch

Digitized by Google

ein Theil des Natrons als schwefelsaurer erscheinen. Findet sich Baryt vor und Schwefelsäure, so würde der Baryt als schwefelsaurer aufgeführt werden. Bunsen[1]) hat eine solche Reihenfolge von 43 Salzen aufgestellt, welche mit schwefelsaurem Baryt anhebt und mit dem leichtlöslichsten Salze, Jodkalcium, endigt, und wenn darnach verfahren würde, so müsste eine ziemlich gleichförmige Aufstellung erfolgen.

Es ist dagegen eine Unsitte, die kohlensauren Verbindungen als Bicarbonate aufzustellen, weil man die Bicarbonate der Erden gar nicht als solche rein kennt, und die der Alkalien immer Wasser enthalten, einen Körper, der in wässeriger Lösung keine Bedeutung hat. Meistens werden die Analytiker von den Eigenthümern der Quellen zu diesem Verfahren veranlasst, um mit desto grösseren Zahlen prunken zu können. Ebenso ist es unsinnig, die freie halbgebundene Kohlensäure zu den festen oder feuerbeständigen Bestandtheilen zu addiren. Zieht man die Kohlensäure der einfachen Carbonate von der Summe der Kohlensäure ab, so bleibt die freie und halbgebundene; und zieht man die ganz gebundene CO_2 zweimal von der Summe ab, so bleibt die freie, durch blosse Absorption festgehaltene übrig.

Was nun die Literatur dieses Zweiges der Analyse betrifft, so ist auch hier, wie in so vielen anderen Feldern der Chemie, Berzelius als bahnbrechend zu bezeichnen, durch seine classische Untersuchung der Karlsbader Quellen, in Gilbert's Annalen Bd. 74, S. 113. Von ihm ist die systematische Fällungsmethode eingeführt und bis auf den heutigen Tag beibehalten worden; ebenso hat er zuerst eine grosse Menge seltener und kleiner Bestandtheile entdeckt, wodurch die Aufmerksamkeit auf diese Minima gelenkt wurde. Fresenius hat diese Analyse vielfach durch neue Methoden bereichert bei seinen vielen Analysen von Mineralwassern und darunter die des vormaligen Herzogthums Nassau, welches beinahe von jeder Art die besten Quellen der Erde besitzt. Bunsen[2]) hat in seiner Instruction zur Untersuchung der badischen Mineralwasser alle Hülfsmittel der Wissenschaft vereinigt, um höchst mögliche Genauigkeit und Sicherheit zu erzielen. Seine Methoden, Correctionen und Berechnungen gehen weit über das praktische Bedürfniss, und zeigten bei den meist sehr schwachen Mineralwassern Badens, was man in diesem Zweige leisten kann.

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 10, S. 421.
[2]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 10, S. 391.

Digitized by Google

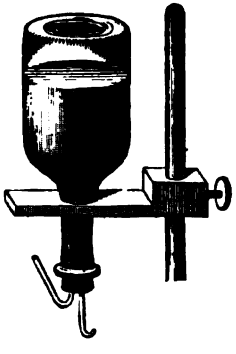
Untersuchung von Brunnen-, Quell- und Flusswasser.

a. Allgemeine Analyse.

Das zur Untersuchung zu verwendende Wasser wird in Flaschen von bestimmtem Inhalt, nach Cubikcentimetern graduirt, abgefasst und zur Untersuchung verwendet. Die Marke der Flaschen muss sich im Halse derselben befinden. Alle Gewichte der Stoffe beziehen sich auf das Litermaass des Wassers. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes hat keinen Werth, indem dies im Allgemeinen sehr nahe dem des reinen Wassers steht und die Differenzen, wenn man nicht mit sehr grossen Mengen und sehr guten Wagen arbeitet, innerhalb der Beobachtungsfehler fallen. Die Bestimmung der Summe der Bestandtheile kann mit 500 cbcm vorgenommen werden.

Am besten dient dazu eine Platinschale von 80 bis 85 mm Durchmesser, die bei dieser Grösse auf der feinsten analytischen Wage ausgewogen werden kann. Das Wasser misst man in einer enghalsigen 500 cbcm-Flasche ab, giesst davon etwas in die Schale und stürzt nun die Flasche in die Flüssigkeit um, natürlich unter der Bedingung, dass nichts verloren gehe. Vorher hat man sich bereits ein Gestell zurecht gemacht, wo die Platinschale auf einem Triangel über einer kleinen Flamme, die Halbliter-Flasche aber in einem anderen Triangel oder Ringe darüber schwebt, so dass der Hals der Flasche abwärts gerichtet unter dem Wasser steht. Sehr bequem dient daher die Nachfüllflasche nach Anleitung von Fig. 146. Man zündet nun die Flamme an und beginnt die Verdampfung. Allmälig rückt man die schwebende Flasche so hoch, dass die Oberfläche des Wassers in der Schale möglichst hoch ohne Gefahr des Ueberfliessens steige. Die Verdampfung geht sehr rasch, indem die Halbliter-Flasche sich nach Maassgabe des Verdampfens ausleert. Wenn sie leer ist, spült man sie mit etwas destillirtem Wasser nach. Die vollständige Verdampfung muss nun ohne Sieden vor sich gehen. Man erreicht dies durch Entfernung der Flamme, oder dadurch, dass man gerade über der Flamme ein messingenes Drahtnetz von dichterem Gewebe und von der Grösse des Durchmessers der Schale anbringt. Nachdem alles eingedampft ist, beobachtet man, ob die rückständige Masse weiss ist, oder gelblich gefärbt von Eisenoxyd, oder gefärbt von humosen Stoffen. Bei einer vorläufigen Prüfung hat man untersucht, ob der feste Rückstand verdünntes Aetznatron gelb färbt oder nicht. Im letzteren

Fig. 146.



Nachfüllflasche.

Digitized by Google

Falle, der bei guten Trinkwassern immer eintritt, sind keine erheblichen Mengen Humus vorhanden. Die richtige Austrocknung erkennt man am besten, wenn bei mässiger Flamme eine über die Schale gelegte Scheibe von geschliffenem Spiegelglas keinen Anflug von Feuchtigkeit mehr zeigt. Man lässt unter der Chlorkalciumglocke erkalten, bestimmt nun das Gewicht der Schale mit dem Inhalt, und wiederholt die Trocknung, bis zwei hinter einander folgende Wägungen dasselbe Resultat geben.

Den Rückstand kann man zur Bestimmung des Chlors (Kochsalzes) benutzen. Man löst in destillirtem Wasser auf und prüft die Lösung mit rothem Lackmuspapier. Wenn dasselbe gebläuet wird, so sind Spuren kohlensaurer Alkalien vorhanden, und dadurch die Gegenwart von Gyps ausgeschlossen. Dieser Fall möchte wohl der seltnere sein, allein in einigen Rheingegenden werden Trinkwasser genossen, die anderswo für Mineralquellen gelten würden; so z. B. im Brohlthale, in der Eifel. Im Falle das Lackmuspapier gebläuet wird, muss die Bestimmung des kohlensauren Natrons vorgenommen werden. Man filtrirt, wäscht aus, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen reiner Salzsäure bis zur sauren Reaction, dampft wieder in der Platinschale zur Trockne ein und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehntelsilberlösung und mit chromsaurem Kali; der Chlorgehalt entspricht dem kohlensauren Natron und dem Kochsalze zusammen. Man dampft nun wieder 500 cbcm Wasser in einer Porzellanschale zu einem kleinen Raume ab, setzt chromsaures Kali zu und titrirt den Chlorgehalt in der Schale selbst mit Zehntelsilberlösung. Zieht man die letztere Zahl von der ersteren ab, so entspricht der Rest dem kohlensauren Natron, die letzte Zahl allein aber dem Kochsalze. Wenn beide Mengen sehr klein sind, so ist es zweckmässig, den Versuch mit 1 Liter Wasser zu wiederholen.

Ist das Lackmuspapier nicht gebläuet worden, so ist kein kohlensaures Natron, wahrscheinlich aber Gyps vorhanden. Man titrirt nun den Chlorgehalt allein und berechnet ihn als Kochsalz.

Die übrigen Stoffe, welche in sehr kleiner Menge vorhanden sind und keine so scharfe Bestimmungen zulassen, werden aus grösseren Mengen Wasser bestimmt.

Man dampft in einer Porzellanschale 1 oder 2 Liter Wasser mit etwas Salzsäure zur Trockne ein, löst mit Salzsäure auf, und filtrirt von der Kieselerde ab, die nach Gewicht in bekannter Weise bestimmt wird. Das Filtrat fällt man mit Ammoniak, sondert das Eisenoxyd ab, und bestimmt dasselbe im geglühten Zustande nach Gewicht, oder man löst in Schwefelsäure, reducirt mit Zink und bestimmt titrimetrisch mit sehr verdünntem ($^1/_{100}$) Chamäleon. Thonerde ist noch nicht in Lösung gefunden worden.

Das Filtrat von Eisenoxyd fällt man mit Oxalsäure, und bestimmt den oxalsauren Kalk, nachdem er ausgewaschen ist, entweder nach Glühen als kohlensauren Kalk, oder man titrirt ihn mit Chamäleonlösung nach Seite 197; oder direct alkalimetrisch nach S. 117.

Digitized by Google

Das Filtrat vom oxalsauren Kalke prüft man auf Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak und bestimmt dieselbe, falls sich ein Niederschlag bildet, in demselben in bekannter Weise.

Die Schwefelsäure des Gypses bestimmt man aus einer neuen Menge Wasser. Man dampft 1 Liter auf 200 bis 300 cbcm mit Salzsäure ein, und fällt mit Chlorbaryum. Den Niederschlag muss man mindestens 24 Stunden stehen lassen, am besten an einem warmen Orte, bestimmt denselben gewichtsanalytisch und berechnet ihn auf Gyps. Zieht man den der Schwefelsäure entsprechenden Kalk von dessen Gesammtmenge ab, so erfährt man, ob noch kohlensaurer Kalk ausserdem vorhanden war.

War kohlensaures Natron vorhanden und zugleich Schwefelsäure, so wird diese auf schwefelsaures Natron berechnet, weil in diesem Falle kein Gyps vorhanden sein konnte.

Ob es der Mühe lohnt, auf Phosphorsäure, Kali und ähnliche selten vorkommende Stoffe zu untersuchen, muss dem Interesse der Einzelnen anheim gestellt bleiben.

Eine besondere Beachtung verdient die Gegenwart von Salpetersäure. Sie ist zwar an sich kein der Gesundheit schädlicher Stoff, allein sie ist eine Anzeige, dass in dem Erdreich organische Stoffe zur Oxydation gelangt sind. So enthält auch das Wasser grösserer Städte fast immer kleine Mengen Salpetersäure. Um sie zu bestimmen, dampft man 1 Liter Wasser in einer Porzellan- oder Platinschale zur Trockne ein, zieht mit destillirtem Wasser aus und bringt diese Flüssigkeit in ein kleines Kochkölbchen, in welchem man sie durch Kochen einengt.

Dann setzt man Eisendoppelsalz und viel Salzsäure zu und kocht in einem Strome von kohlensaurem Gas das Stickoxydgas aus, bis die grüne Färbung der Flüssigkeit, die man deutlich beobachtet hat, in die reine gelbe des Eisenchlorids übergegangen ist. Man lässt im Kohlensäurestrom erkalten. Die Flüssigkeit bringt man mit Jodkalium in eine Stöpselflasche, füllt diese mit Kohlensäure, verschliesst und erwärmt diese Flasche nach Anleitung von S. 290 und bestimmt das freigewordene Jod mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ unterschwefligsaurem Natron. 1 cbcm des ersten ist = 0·0018 g Salpetersäure. 1 Liter gutes Brunnenwasser erforderte in dieser Art 13·2 cbcm $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron = 13·2 × 0·0018 = 0·02376 g Salpetersäure.

Andere Methoden der Salpetersäurebestimmung, wie die Zersetzung mit Eisenchlorür und Messung des entwickelten Stickoxydgas (Schulze), oder Rückführung des Stickoxydgases in Salpetersäure und alkalimetrische Messung (Reichhardt), oder mit Indigolösung (Marx-Goppelsroeder), oder als Ammoniak nach Destillation mit Zink-Eisen in Alkali sind viel unsicherer und meist auch umständlicher. Salpetrige Säure kann durch Jodkalium unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure durch Bläuung von Stärkelösung erkannt und ebenfalls gemessen werden. Um ganz sicher zu sein, muss man zuerst Jodkalium, Salzsäure und Stärkelösung mischen, um zu erkennen, dass diese keine Bläuung für sich hervorbringen, und

Digitized by Google

zuletzt das eingedampfte Wasser hinzubringen. Die blaue Farbe kann man mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ unterschwefligsaurem Natron ausmessen. Unter der Voraussetzung, dass die salpetrige Säure 1 Atom Sauerstoff abgibt, ist 1 cbcm $^1/_{10}$ unterschwefligsauren Natron = 0·0038 g NO_3.

Es ist jedoch wichtig zu wissen, ob das Trinkwasser freien absorbirten Sauerstoff enthalte, oder ob es sich im Zustande der Moderung befinde. Dies geschieht durch Fällen von Eisenoxydulsalzen im Wasser mit Aetzkali, Wiederauflösen des Niederschlags und Bestimmung des noch rückständigen Eisenoxyduls. Während die Eisenoxydulsalze in saurer Lösung sehr wenig Verwandtschaft zu Sauerstoff äussern, insbesondere wenn eine starke Säure (SO_3) vorwaltet, so nehmen sie den Sauerstoff im alkalischen Zustande sehr leicht auf. Das spezielle Verfahren ist S. 220 beschrieben.

Die Kohlensäure gibt dem Trinkwasser die belebende Frische; ihre Bestimmung ist deshalb von Wichtigkeit.

Die leichteste Bestimmung auf titrimetrischem Wege geschieht nach Pettenkofer's Methode. Man versetze $^1/_4$ Liter mit 10 oder 20 cbcm Barytwasser, welches auf $^1/_{10}$ Oxalsäure gestellt ist, erhitze bis zum Kochen und prüfe, ob das Curcumapapier noch gebräunt wird. Sollte das nicht der Fall sein, so nehme man eine neue Menge von $^1/_4$ Liter und setze jetzt 10 cbcm Barytwasser mehr hinzu als das erste Mal, bis die Bräunung nach dem Erhitzen eintritt. Man lasse erkalten und bringe die Flasche unter die Bürette mit $^1/_{10}$ Oxalsäure und lasse davon unter öfterem Betupfen des Papiers hineinfliessen, bis beim letzten Tropfen der braune Ring nicht mehr erscheint. Es ist schon früher entwickelt worden, dass das Erhitzen den Zweck hat, den amorphen kohlensauren Kalk krystallinisch auszuscheiden. Zieht man die zuletzt verbrauchte Zehntel-Oxalsäure von der ganzen Menge ab, die dem zugesetzten Barytwasser entspricht, so gibt der Rest mit 0·0022 multiplicirt das Gewicht der freien und halbgebundenen Kohlensäure in Grammen. Es ist das diejenige Menge, welche dem Trinkwasser die Frische gibt.

Will man auch die ganze Menge der Kohlensäure bestimmen und zugleich die freie und halbgebundene, so verfährt man bis zu einem gewissen Punkte ähnlich wie oben. Man setzt zu $^1/_4$ Liter Wasser so viel Pipetten von 10 cbcm des Barytwassers, bis nach dem Erhitzen der braune Fleck sich zeigt. Dann filtrirt man die noch heisse Flüssigkeit auf einem mit Glasscheibe bedeckten Trichter in eine Korkflasche und wäscht rasch mit kochendem Wasser aus, bis die ablaufenden Tropfen auf Curcumapapier nicht mehr wirken. In dem Filtrat misst man, wie oben, den Ueberschuss den Barytwassers mit $^1/_{10}$ Oxalsäure zurück und erhält die freie und halbgebundene Kohlensäure in Grammen. Der ausgewaschene Rest auf dem Filtrum enthält die ganze Menge der Kohlensäure als kohlensauren Baryt und kohlensauren Kalk. In diesem bestimmt man die Kohlensäure durch Gewichtsverlust mit dem Apparate Fig. 127, S. 515; oder man löst mit verdünnter Salzsäure vom Filtrum auf, wäscht aus,

Digitized by Google

dampft zur Trockne ein, um die überschüssige Salzsäure zu vertreiben und bestimmt die Kohlensäure durch das Chlor mit $^1/_{10}$ Silberlösung und chromsaurem Kali, indem man vorher etwas Glaubersalz zugesetzt hat, um den Baryt zu fällen. 1 cbcm $^1/_{10}$ Silberlösung ist = 0·0022 g Kohlensäure.

Die meisten Brunnenwasser enthalten nur doppeltkohlensauren Kalk ohne freie Kohlensäure, was insofern auch erklärlich ist, als in der Erde eine grosse und überschüssige Menge kohlensaurer Kalk vorhanden ist, an welchem die aus Vermoderung entstandene Kohlensäure vorbeigehen muss. Pettenkofer[1]) hat dieses Verhalten durch Analysen festgestellt und an jener Stelle auch mitgetheilt, dass das Barytwasser an die Stelle des von ihm empfohlenen Kalkwassers von mir zuerst empfohlen und angewendet worden ist, was ich ganz vergessen hatte.

Vielfach steht der gelöste kohlensaure Kalk in einem bösen Rufe, als mache er das Wasser hart, unverdaulich und ungesund. Allein es kann wohl kein unbegründeteres Vorurtheil geben. Der Umstand, dass alle natürlichen Wasser auf der Erde diesen Bestandtheil enthalten, sollte zu dem Schlusse führen, dass alle trinkenden Wesen ihn vertragen können, weil alle unter dieser Bedingung entstanden und aufgewachsen sind. Man kann noch weiter gehen und den sauren kohlensauren Kalk als den wichtigsten und unentbehrlichsten Bestandtheil eines guten Trinkwassers erklären. Viele Mineralwasser, die sehr grosse Mengen desselben enthalten, werden als Heilmittel angewendet. Der kohlensaure Kalk allein, wenn kein kohlensaures Natron vorhanden ist, kann ex tempore mit Kochenilletinctur bestimmt werden. Man bringt $^1/_4$ Liter Brunnenwasser in eine recht weisse Porzellanschale, setzt nur wenige Tropfen Kochenillelösung zu, um eine schwach violette Färbung hervorzubringen, und setzt nun $^1/_{10}$ Salzsäure zu, bis die Farbe beim Umrühren nicht mehr in Violett zurückspringt, sondern hellgelb bleibt. Siehe oben S. 117.

Die Analyse der Trinkwasser kann bei alledem nicht allein zur Beurtheilung ihrer Güte genügen, indem möglicherweise organische Stoffe darin sein können, die sich bis jetzt den Untersuchungen ziemlich entzogen haben. Die Bestimmung des freien Sauerstoffs ist die einzige Probe, die bis jetzt gegen diese Körper gerichtet werden konnte, allein es fehlen noch die Erfahrungen, dass die Anwesenheit von einer gewissen Menge absorbirten Sauerstoffs mit der Gegenwart von modernden Stoffen unverträglich sei.

b. Spezielle Analyse.

Es gibt viele Fälle, wo eine vollständige Kenntniss aller Bestandtheile eines natürlichen Wassers nicht erfordert wird, sondern wo man

---

[1]) Sitzungsberichte der bayer. Akad. 1871, 2. Heft; Buchner's neues Repert. d. Pharm. 20, 597.

Digitized by Google

nur einige bestimmte Körper ausgeschlossen sehen möchte. So ist für den Dampfkesselbetrieb, für Waschanstalten ein möglichst von Gyps und kohlensaurem Kalk freies Wasser wünschenswerth, und andere Bestandtheile, wie Ammoniak, Salpetersäure, Kochsalz, sind gleichgültig. Bei Trinkwassern ist ein Gehalt von doppeltkohlensaurem Kalk erwünscht und etwas Gyps nicht hinderlich, weil ohne Kohlensäure auch der Kalk fehlt. Gerbereien suchen ein möglichst eisenfreies Wasser. In solchen Fällen richtet sich die Analyse vorzugsweise auf die eben in Frage stehenden Stoffe. Bei der Auswahl eines Wassers kommt es aber gar nicht auf die Abkürzung der Analyse an, da sie gewöhnlich nur einmal vor Anlage der Anstalt gemacht wird. Die am häufigsten vorkommende Untersuchung geht auf

c. die Härte des Brunnenwassers.

Die Clark'sche Methode, die Härte, d. h. den Kalkgehalt des Brunnenwassers zu bestimmen, besteht darin, dass man zu einem bestimmten Volum des zu untersuchenden Wassers eine titrirte Seifenlösung so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit beim Umschütteln einen stehenbleibenden Schaum erzeugt.

Da es keine ganz reine Seife gibt, welche eine ganz bestimmte Zusammensetzung hat, so muss sich jeder seine Seifenlösung auf einen bestimmten Gehalt von Kalk stellen.

Am rationellsten ist Faisst's Angabe. Er bestimmt den Gehalt einer neutralen Chlorkalciumlösung an Kalk und löst so viel davon auf, dass auf 1000 cbcm 0·120 wasserleerer Kalk kommen. Obwohl es näher gelegen hätte, nur 0·100 g Kalk im Liter anzuwenden und dies mit 10° Härte zu bezeichnen, so wäre es unzweckmässig, von den Angaben von Faisst abzuweichen, weil sonst wieder mühsame Arbeiten nothwendig geworden wären, eine neue Tabelle auszuarbeiten, da die Angaben der Methode nicht proportional dem Kalkgehalte sind, also durch eine Tabelle korrigirt werden müssen. Als Seife wendet man eine aus reinem Natron und Oelsäure und durch kochendes Aussalzen bereitete Seife an.

Zuerst bereitet man eine stärkere Seifenlösung aus 10 g getrockneter Oelseife, in Weingeist von 0·833 specifischem Gewicht gelöst, filtrirt und verdünnt in einer Literflasche mit Weingeist zu 1000 cbcm. Diese Lösung ist haltbar. Zu 200 cbcm dieser Seifenlösung setze man erst 150 cbcm Wasser, um den Weingeist auf 56° Tralles (48 Gew.-Proc.) zu bringen, und dann noch so viel Weingeist von 56° Tralles, um $^1/_2$ Liter zu füllen. Von dieser Lösung sollen 45 cbcm hinreichend sein, um in 100 cbcm Wasser einen Gehalt von 0·012 g Kalk zu fällen, welcher als der höchste vorkommende angesehen wird. Man bedient sich dieser verdünnten Lösung, um die mit halben Milligrammen Kalk in 100 cbcm steigenden 24 Härtegrade des Brunnenwassers zu bestimmen, und wird dazu die in Dingler's polyt. Journal Bd. 125, S. 38 befindliche Tabelle gebraucht.

Digitized by Google

Man wendet gewöhnlich 100 cbcm Wasser an, setzt aus einer Bürette die Seifenlösung zu, indem man zwischen jedem Zusatz etwa 20 Schüttelschläge gibt. So lange noch Kalk vorhanden ist, zerreisst der Schaum augenblicklich. Sobald eine kleine Menge Seife in Ueberschuss vorhanden ist, bildet sich ein dichter, zarter Schaum, welcher sich 4 bis 5 Minuten hält. Die Reaction soll nach Faisst so empfindlich sein, dass man bis auf einige Tropfen oder 0·1 cbcm den Punkt der vollständigen Zersetzung bestimmen könne, was mir in dieser Art nicht gelungen ist.

Bei alledem gehört die Methode zu den unsicheren und schlechteren. Dieses Urtheil wird auch durch eine neuere Untersuchung von Reichardt[1]) bestätigt. Clark wollte in der Seife eine allen gewöhnlichen Menschen zugängliche Substanz zur Messung der Härtegrade in die Hand geben. Der Umstand, dass bei zunehmendem Kalkgehalt immer kleinere Mengen Seifenlösung hinreichend sind, um den stehenbleibenden Schaum zu erzeugen, ist erst später entdeckt worden. Die Stellung der jedesmal vorhandenen Seife auf die Kalklösung von bekanntem Gehalt ist keine Arbeit, welche Anderen als Chemikern vom Fach gut zugänglich ist. Die ganze Methode rührt aus einer Zeit her, wo die Wirkung des Chamäleons auf Oxalsäure noch unbekannt war. Jetzt haben wir in der Fällung des Kalkes mit oxalsauren Salzen, Filtriren und Bestimmen der Oxalsäure im Niederschlage ein so leichtes scharfes Mittel zur Bestimmung des Kalkes, dass man zu dem unsicheren kaum mehr seine Zuflucht nehmen wird.

Man messe 250 bis 300 cbcm Wasser ab, füge oxalsaures Ammoniak und etwas freies Ammoniak hinzu, erhitze bis zum Kochen, stelle warm bis zum klaren Absetzen und sammle den Niederschlag auf einem Filtrum, welches man auswäscht. Der Niederschlag lässt sich leicht mit warmem Wasser vom Filtrum in ein Becherglas spritzen, wo man ihn mit Schwefelsäure versetzt und mit empirischer Chamäleonlösung ausmisst. Zuletzt setzt man auch das gut ausgewaschene Filtrum hinzu, wodurch die Röthung noch einigemal verschwindet und durch fernere Zusätze von Chamäleon bleibend gemacht wird. Die Berechnung geschieht aus dem an der Bürette abgelesenen Eisen mit den bekannten Factoren (S. 197). Es wird hier aller Kalk, der schwefelsaure und kohlensaure, gemessen und man könnte nur einwenden, dass die Bittererde ausser Anschlag bleibe. Dieselbe ist fast immer so unbedeutend, dass man sie bei dieser Analyse übersehen kann. Sie liesse sich immerhin in dem Filtrat vom oxalsauren Kalk in der bekannten Weise durch Sal microcosmicum fällen und bestimmen.

d. Die organischen Stoffe im Wasser.

Diese Untersuchung findet nur in gesundheitlicher Rücksicht statt, da organische Stoffe zu gewerblicher Verwendung des Wassers nicht hinderlich sind. Das Wort „organische Stoffe“ ist vieldeutig und unsicher.

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 289.

Digitized by Google

Alle frei aus der Erde quellenden Wasser sind fast ganz frei von organischen Stoffen, und die sich findenden Spuren sind Humussäure, welche auf die Gesundheit keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Die Untersuchung findet nur Stoff bei Brunnenwasser volkreicher Städte, wo der Boden durch eingesunkene Auswurfsstoffe getränkt ist. Es sind vorzugsweise die stickstoffhaltigen Körper, welche beargwöhnt werden. Man muss organische Körper nicht mit organisirten zusammenwerfen. Nur die letzteren sind gesundheitsgefährlich. Man nimmt an, dass es Organismen sind, welche im thierischen Körper einen Vorgang entwickeln, der je nach dem Ursprung sich als Typhus, Cholera etc. entwickeln kann. Die Erkennung solcher Stoffe ist der Wissenschaft noch nicht gelungen. Die Natur besitzt im Eisenoxyd einen immer wirksamen Ueberträger von Sauerstoff, so dass im Laufe der Zeit alle organische Reste dadurch oxydirt werden. Ohne dies wäre es unmöglich, dass z. B. Köln, welches seit der Römerzeit bewohnt ist und wegen seiner flachen Lage unzählige Schlinggruben besitzt, noch trinkbares Wasser in seinen Brunnen hätte, wie es in Wirklichkeit der Fall ist. Dagegen enthalten alle Brunnenwasser grosser Städte ziemlich viel Salpetersäure, die offenbar aus stickstoffhaltigen Körpern enstanden ist. Es lag sehr nahe, das übermangansaure Kali zur Entwicklung und Messung der organischen Körper anzuwenden.

Ursprünglich hat man dieses Salz in saurer Lösung angewendet, und die darüber vorhandene Literatur ist ziemlich reichhaltig [1]). Es finden sich hier Arbeiten von Forchhammer, Schrötter, Hervier, Monnier, Miller, Heintz und besonders von Kubel in einer besonderen Schrift: „Anleitung zur Untersuchung des Wassers", Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1866; 2. Aufl. 1874.

Das Verfahren von Kubel besteht darin, dass er von einer sehr verdünnten Chamäleonlösung dem kochenden und mit Schwefelsäure versetzten Wasser so viel zusetzt, bis die Flüssigkeit nach 5 Minuten langem Kochen noch roth bleibt. Nun fügt er von einer titrirten Oxalsäurelösung so lange hinzu, bis die rothe Farbe verschwunden ist, und dann rückwärts wieder Chamäleon, bis lichtes Roth eintritt.

Statt der Oxalsäure würden wir Eisen als Titersubstanz vorziehen und eine Auflösung von 0·7 g Eisendoppelsalz zu 100 cbcm würde eine Flüssigkeit geben, welche der $^1/_{10}$ empirischen Chamäleonlösung (0·565 g übermangansaures Kali zu 1 Liter) gleich wäre, also für jeden Cubikcentimeter mit 1 mgr Eisen in Anschlag käme. Kubel fand, wie früher schon Woods, dass 5 Theile organischer Substanz durch 1 Theil übermangansaures Kali in saurer Lösung oxydirt würden.

Früher fanden wir schon, dass Fe × 0·5646 = übermangansaurem Kali ist. Wir haben also, wenn wir dies Salz mit Ch bezeichnen:

1) Ch = 5 (organische Substanz)
und 2) Ch = Fe × 0·5646,

[1]) Vgl. Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 246; 2, 425; 4, 462; 6, 252.

Digitized by Google

also auch

$$5 \text{ (organische Substanz)} = Fe \times 0{\cdot}5646$$

und daraus

$$\text{organische Substanz} = Fe \times 0{\cdot}1129.$$

Es muss hier nach ganz bestimmten Regeln gearbeitet werden, wenn man übereinstimmende Resultate erhalten will, was der Methode nicht zur Empfehlung dient. In der That geben saure Lösungen von übermangansaurem Kali anhaltend gekocht Sauerstoff ab, auch wenn kein organischer Körper vorhanden ist.

Auch ist bekannt, wie indifferent Uebermangansäure in saurer Lösung gegen viele organische Körper ist. Filtra schweben oft stundenlang in der schwach röthlichen Flüssigkeit von der Titrirung des oxalsauren Kalkes. Ueberhaupt wirken nur wenige organische Körper, wie Harnsäure, Tannin, Pyrosäuren u. a., energisch auf freie Ubermangansäure, und dazu gehört denn auch die Humussäure, wenn man annehmen will, dass sie in Quellwassern vorhanden sei, was leichter vorauszusetzen als zu beweisen ist, selbst wenn sie etwas Chamäleon entfärben.

Aus diesem Grunde schien die Methode von Fr. Schulze in Rostock besser zu sein, nach welcher die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich geht. Die Einwirkung ist viel energischer, und die Flüssigkeit wird durch blosses Kochen nicht verändert, wenn keine organische Stoffe vorhanden sind. Im anderen Falle gibt sie Sauerstoff an diese ab und verwandelt sie in Oxalsäure, und sie selbst geht in Mangansäure über. Es muss hierbei immer ein grosser Ueberschuss von übermangansaurem Kali vorhanden sein, so dass die Flüssigkeit niemals grün wird, sondern nur missfarbig von einem Gemenge von Grün und Roth. Nachdem die Flüssigkeit gekocht hat, giesst man sie in eine sehr verdünnte Schwefelsäure, worin sich alles mit rother Farbe lösen soll, ohne einen Niederschlag zu geben, was aber nicht zutrifft. Die rothe Farbe nimmt man mit einer gleichwerthigen Eisensalzlösung weg und erhält das Resultat in Gewicht von übermangansaurem Kali oder Eisen, kann aber den obigen Factor für Eisen nicht anwenden, weil der Vorgang ein ganz anderer war. Durch die Uebersättigung mit Schwefelsäure wird auch die gebildete Oxalsäure mitgemessen, also ein neues Element in die Rechnung gebracht, dessen Grösse man nicht kennt. Es ist ferner zu bemerken, dass das ätzende Alkali im Silbertiegel frisch geglüht sein muss, weil flüssige Aetzlauge immer organische Stoffe enthält, welche die Chamäleonlösung grün färben, also hier mitgemessen werden, ohne dass sie zur Sache gehören.

Heintz[1]) will die organischen Bestandtheile durch den Gewichtsverlust bestimmen, den die trocknen Reste durch Verbrennen in einer Platinschale erleiden. Hierbei wird die niemals fehlende Salpetersäure mit zerstört und macht das Resultat unbrauchbar.

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 5, 14.

Digitized by Google

Frankland und Armstrong unterwarfen den Verdampfungsrückstand der organischen Verbrennungsanalyse mit Kupferoxyd. Die Salpetersäure wollen sie durch das Eindampfen mit schwefliger Säure vorher vernichten. Den Stickstoff müssen sie selbstverständlich nach Volum messen. Abgesehen von der Umständlichkeit und Schwierigkeit einer Analyse, die in den geübtesten Händen Fehler unterlaufen lässt, kann man aus den Resultaten gar keinen Schluss ziehen.

Endlich ist noch das Verfahren von Alfred Wanklyn zu besprechen, welches den Zweck hat, durch einen eigenen Vorgang aus den stickstoffhaltigen organischen Stoffen Ammoniak zu entwickeln, welches mit Nessler's Reagenz colorimetrisch gemessen wird. Der Verfasser beschreibt sein Verfahren sehr genau[1]), und da darnach, wie nach einem Recept, gearbeitet werden soll, so können nur die Originalzahlen mitgetheilt werden. 500 cbcm des Wassers werden aus einer Glasretorte oder Destillirkolben destillirt, bis 150 cbcm übergegangen sind, um vorhandenes Ammoniak zu entfernen. Dann werden der Flüssigkeit 50 cbcm einer Flüssigkeit zugesezt, welche aus 200 g frisch geglühten kohlensauren Kalis und 8 g übermangansaurem Kali mit destillirtem Wasser zu 1 Liter aufgefüllt, entstanden ist. Da der Verfasser „Potash" und nicht „caustic Potash" schreibt, so ist wohl das kohlensaure Kali darunter zu verstehen. Es wird nach dem Zusatz dieser Flüssigkeit weiter destillirt, bis 50 cbcm aus dem Röhrenkühler abgeflossen sind; dann werden noch zweimal je 50 cbcm überdestillirt und getrennt aufbewahrt.

Es folgt nun die colorimetrische Messung mit Nessler's Reagenz, was der Verfasser Nesslerisiren nennt. Dies bekannte Reagenz soll so bereitet werden: 35 g Jodkalium und 13 g Quecksilberchlorid werden mit 800 cbcm Wasser aufgekocht, dann wird von einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid allmälig hinzugetröpfelt, bis der rothe Niederschlag sich nicht mehr auflöst. Es werden dann 160 g Kalihydrat oder 120 g Natronhydrat zugefügt, gelöst und bis zu 1 Liter mit Wasser aufgefüllt.

Von dieser Flüssigkeit werden 2 cbcm zu den ersten 50 cbcm des Destillats zugefügt und umgeschüttelt, wodurch im Falle der Anwesenheit von Ammoniak eine rothbraune Färbung entsteht. Es kommt nun darauf an, diese Farbe durch Ammoniakgehalte von bestimmter Grösse nachzuahmen. Zu diesem Zwecke sind zwei Flüssigkeiten vorhanden: die stärkere enthält 0·001 g Ammoniak im Cubikcentimeter und wird durch Auflösen von 3·15 g Salmiak zu 1 Liter bereitet; die schwächere wird durch Verdünnen der stärkeren auf das hundertfache Volum dargestellt und enthält 0·00001 g oder $^1/_{100}$ mg Ammoniak im Cubikcentimeter. Es wird nun von der schwächeren Flüssigkeit ein gemessenes Volum in einen reinen Cylinder von derselben Form, wie der der Probe, hineingebracht, dann bis 50 cbcm mit Wasser nachgefüllt und ferner

[1]) Water-Analysis. 4. edition. London, bei Trübner u. Co., 1875.

Digitized by Google

2 cbcm des Nessler'schen Reagenz hinzugebracht und mit einem Glasstab umgerührt. Es werden dann beide Cylinder neben einander gestellt, und auf die gleiche Farbenintensität beurtheilt. Sind beide gleich, so ist die Arbeit vollendet und aus der Menge der zugesetzten Ammoniaklösung weiss man den Gehalt der Probe. Sind die Farben nicht gleich, so wird die Gegenprobe weggeschüttet und eine neue mit mehr oder weniger Ammoniakflüssigkeit gemacht, je nach dem Ausspruch der ersten Probe. Das Treffen soll nach Wanklyn nicht schwer sein. In gleicher Art kann das Ammoniak in den ersten Destillaten vor dem Zusatz des übermangansauren Kalis bestimmt werden. Man nennt dieses das freie Ammoniak, und das andere Albumin-Ammoniak („albuminoid ammonia"). Eine Reihe von Versuchen hat gezeigt, dass die ersten 50 cbcm Destillat $^3/_4$ der ganzen Menge des freien Ammoniaks enthalten; man hat also diese Menge mit $^4/_3$ zu multipliciren, um die ganze Menge zu erhalten. Von den Destillaten mit Chamäleon sollten aber die drei Portionen nesslerisirt und die einzelnen Mengen addirt werden. Da nur $^1/_2$ Liter Wasser in Arbeit genommen wurde, so gibt das Doppelte des Ammoniaks den Gehalt im Liter, und mit 100 multiplicirt in 100000. Es ist noch zu bemerken, dass das Nessler'sche Reagenz niemals bei natürlichen Wassern direct angewendet werden darf, weil diese einen farblosen Niederschlag geben, der den gefärbten mit niederreisst, sondern nur bei Destillaten, und dass die Wirkung nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit eintritt, und weiter hat Nessler*) darauf aufmerksam gemacht, dass eine Verschiedenheit der Temperatur und des freien Alkalis wesentlich verschiedene Anzeichen gibt, weshalb auch bei dem obigen Verfahren streng auf die Vorschrift gehalten werden muss. Die Resultate sind dann wenigstens vergleichbar, wenn sie auch keinen bestimmten Namen haben.

Ackererde.

Die Analyse der Ackererde hat durch die neuere Richtung der Agriculturchemie einige Bedeutung erlangt. Das Interesse, welches eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung des Bodens erregt, ist meist praktischer Natur, und es muss deshalb auch eine praktische Lösung der Aufgabe angestrebt werden. Da die Ackererde nur ein mechanisches Aggregat sehr verschiedenartiger Stoffe ist, so kann eine selbst vollständige chemische Analyse keinen allein genügenden Anhaltepunkt zur Beurtheilung der Güte eines Bodens geben. Die Analyse würde nur die Ge-

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. rat. Chem. 7, 415.

Digitized by Google

wichte der einzelnen chemischen Stoffe nachweisen, darüber aber vollkommen im Unklaren lassen, ob der Boden die gehörige Lockerheit und Durchdringlichkeit habe, ob die nachgewiesene Kieselerde als Sand oder in chemischer Verbindung vorhanden wäre, ob dies leicht oder schwer aufschliessbar wäre, ob die Humussäure die leicht oder schwer oxydable Modification sei. Alle mechanischen Fragen berühren zunächst nicht unser Gebiet und werden weniger berücksichtigt.

Eine vollständige chemische Analyse einer Ackererde ist eine der schwierigsten chemischen Aufgaben. Sie umfasst Bestimmungen der verschiedensten Art. Wir haben in dem Boden unorganische und organische Bestandtheile. Die vollständige Analyse umfasst eine Wasserbestimmung, eine Verbrennungsanalyse, eine Stickstoffbestimmung, eine Kalibestimmung, eine Phosphorsäurebestimmung und eine vollständige Feldspath- oder Augitanalyse. Wollte man solche Anforderungen stellen, so würden die schwierigsten, Zeit und Mühe kostenden Arbeiten an die Erlangung eines Resultates von zweifelhaft praktischem Werthe gewendet werden müssen. Es würde an Händen und Lust zu Arbeiten von solchem Umfange und solchem beschränkten Nutzen fehlen. Bis jetzt hat der Ackerbau aus der chemischen Analyse des Bodens noch nicht den geringsten Nutzen gezogen, ebensowenig als jemals ein Kranker auf Grund einer Harnanalyse geheilt worden ist.

Glücklicherweise bedürfen wir einer solchen vollständigen Analyse nicht, um über den Werth eines Bodens ein Urtheil fällen zu können, sondern die Bestimmung einzelner Bestandtheile dürfte wohl hinreichen, dieses Ziel annähernd zu erreichen. Die hier vorzuschlagenden Wege beanspruchen nicht, allen Anforderungen zu entsprechen, sondern nur zu einer allgemein anwendbaren Formel der Analyse des Bodens den Weg anzubahnen. Sollten die verschiedenen Versuchsstationen Deutschlands und anderer Länder sich bewogen finden, irgend eine gegebene Vorlage zu einer solchen Analyse als Basis anzunehmen und, auf derselben verbessernd, erweiternd fortzuschreiten, so ist zu hoffen, dass bei gegenseitiger Nachgiebigkeit bald ein Verfahren als allgemein brauchbar werde anerkannt werden, welches sich aus den übereinstimmenden Zeugnissen der meisten und bewährtesten Chemiker als solches herausgestellt hat. Es ist ganz gleichgültig, ob man bei irgend einer Analyse beispielsweise das Eisen, das Jod, das Mangan, nach der einen oder der anderen Methode bestimmt habe, vorausgesetzt, dass beide gut seien. Bei der Analyse der Ackererde ist es ganz anders. Der Kalk, den man aus der Ackererde mit verdünnter Salpetersäure auszieht, ist eine ganz andere Menge, als jener, den man mit koncentrirter Salzsäure auszieht. Es ist deshalb nothwendig, dass wenn die Resultate vergleichbar sein sollen, die Methoden der Bestimmung gleich sein müssen. Aus diesem und keinem anderen Grunde ist es wünschenswerth, dass zuletzt alle Analysen von Bodenarten nach einer bestimmten und vereinbarten Formel ausgeführt werden möchten.

Durch die Einrichtung so vieler Versuchsstationen und landwirt-

Digitized by Google

schaftlichen Akademien sind diesem Gegenstande viele Kräfte zugeführt worden, und indem jeder Einzelne zum Ganzen etwas Nützliches und Neues wirken wollte, ist auch die Gefahr näher gerückt worden, weit über das Ziel hinaus zu schiessen. Die Bodenanalyse hat eine Ausführlichkeit und Umständlichkeit angenommen, dass man zuletzt aus der Summe von Thatsachen keinen Schluss mehr ziehen kann. Man hat sogar die specifische Wärme des Bodens bestimmt, was jedoch nichts ist als eine Gelehrtthuerei. Was will man damit machen, wenn man die specifische Wärme des Bodens weiss? Aendern kann man sie nicht, selbst nicht einmal einen bündigen Schluss daraus ziehen. Man hat empfohlen, wässerige Auszüge, kalte salzsaure und warme salzsaure Auszüge besonders zu analysiren, und dadurch die Zahl der analytischen Operationen über Gebühr vermehrt.

Probeziehung.

Das Erste, was eine solche Uebereinstimmung wünschenswerth macht, ist die Probeziehung selbst. Betrachtet man Ackererde genauer, so sieht man sogleich, dass sie kein gleichartiges Ding ist, dass es also nicht gleichgültig ist, ob man dieses oder jenes Partikelchen zur Analyse wähle.

Um hier eine Durchschnittsprobe des ganzen Ackers zu erhalten, verfahre man in der folgenden Art.

Man vereinigt zunächst die Probeziehung mit der Bestimmung der Dichtigkeit und des mittleren Feuchtigkeitsgrades des Bodens. Den ganzen Acker begehend, steche man mit einem Spaten alle drei oder vier Schritte eine gleiche Menge Erde in ein Hohlmaass, etwa einen Scheffel oder Cubikfuss oder 10 Liter, bis man endlich das Gefäss etwas überfüllt hat. Man stampfe nicht ein, sondern streife mit einem Lineal ab und wäge das Gefäss mit der Erde. Da man das Gewicht des Gefässes ein für allemal kennt, und auf dem Gefässe notirt hat, so weiss man sogleich auch das Gewicht der Erde, welches als Vergleichungspunkt für die Dichtigkeit der Erde gilt. Dabei ist natürlich von der Zeit des letzten Regens, der Jahreszeit des Versuches und der Natur des letztverflossenen Wetters Meldung zu thun. Man trocknet nun die Erde, auf reinen Tischen ausgebreitet, an freier Luft und wägt sie wieder, wobei man die Temperatur der Luft bemerkt. Der beobachtete Verlust an Feuchtigkeit wird in Procenten der Erde berechnet und ausgedrückt. Diese ganze Bestimmung macht auf keine grosse Genauigkeit Ansprüche, da der jeweilige Feuchtigkeitszustand des Bodens von der Beschaffenheit der Luft abhängig, auch nach der Tiefe zunehmend ist. Die Verminderung des Volums, welche durch das Trocknen stattgefunden hat, anzugeben, ist überflüssig, und auch schwer festzustellen. Hierauf wird die ganze Quantität mit den Händen zerbröckelt oder mit einer hölzernen Keule zerrieben und durch ein Sieb mit Maschen von der Grösse einer Erbse gegeben. Die gesiebte Erde wird gewogen und der Rückstand ebenfalls. Von der gesiebten Erde

Digitized by Google

werden 2 Pfund, und von dem Rückstande etwa 1 Pfund, in trocknen gläsernen Flaschen verpackt, eingesendet und die Details von den früheren Wägungen beigelegt. Aus den Analysen kann man nun rückwärts auf den Gehalt der gefundenen Stoffe in einem bestimmten Volum und Gewicht der Ackererde schliessen. Die in den Flaschen enthaltene lufttrockne Erdprobe ist nun noch nicht trocken genug, um der Analyse unterworfen zu werden, weil eben auch diese Feuchtigkeit eine wandelbare ist. Man wäge deshalb eine bestimmte Menge der Erde in einer Porzellan- oder Metallschale mit Deckel ab, trockne sie im Wasserbade vollends aus und bestimme den nun noch erfolgenden Gewichtsverlust in Procenten der gewogenen lufttrocknen Erde. Man erfährt dadurch die Menge der bei 100° C. getrockneten Erde, welche in einem Cubikfuss oder Cubikmeter lufttrockner Erde enthalten ist.

Man nehme nun eine beliebige Menge der Erde, etwa 1 Pfund, in eine Metallpfanne, setze diese in ein Wasserbad und trockne die Erde unter diesen Umständen vollständig aus, indem man sie zugleich noch feiner zerreibt. Die getrocknete Erde bringe man in eine trockne Flasche und verstopfe diese sogleich mit einem dichten Korke, oder mit einem solchen, welcher ein Chlorkalciumrohr trägt. Aus dieser Flasche werden die verschiedenen Mengen der Erde zu den verschiedenen Bestimmungen genommen. Man schütte jedesmal eine kleine Menge in ein kleines Bechergläschen und wäge daraus die einzelnen Mengen zu 1·5 oder 2 g aus. Den Rest der Erde in dem Glase gebe man nicht in die Flasche zurück, sondern werfe ihn, als mit Feuchtigkeit behaftet, weg, da man reichlichen Vorrath der trocknen Erde hat.

Oft ist eine Ackererde so mit Wurzeln durchzogen, dass die Menge derselben wohl Berücksichtigung verdient, z. B. nach dem Anbau von Luzerne, Esparsette, Rothklee u. s. w. Nach ihrer Verwesung haben diese Wurzeln in gewissem Geade zur Bereicherung des Bodens beigetragen, während sie auch in der Verwesung durch Kohlensäurebildung nützlich werden. Nach dem Sieben der getrockneten und zerriebenen Erde werden die Wurzelreste grösstentheils im Rückstande befindlich sein, und es ist wohl der Mühe werth, die Bestandtheile der Asche zu bestimmen. Wird dieser Wunsch ausgedrückt, so mag der Landwirth den Sieberückstand ganz einsenden. Es wird dann auf der chemischen Station die Trennung von den Steinen vorgenommen und die Wurzeln werden allein einer Untersuchung unterworfen. Die Probe einer Bodenart soll nur vor der Düngung genommen werden; frisch gedüngtes Land, sei es mit Stalldünger oder künstlichen Düngemitteln, Guano, Gyps etc., soll niemals zur Analyse genommen werden.

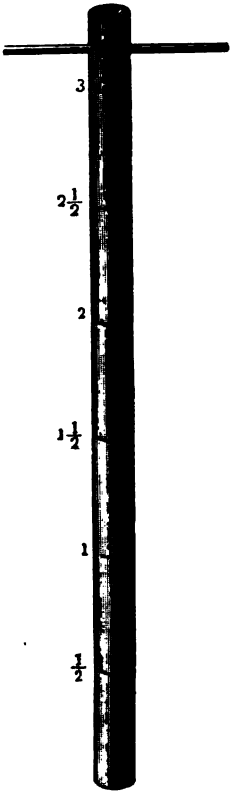
Interessant und wichtig zugleich ist es, anzugeben, welche Pflanzen auf dem zu untersuchenden Boden in den Jahren vorher bis zur Düngung des Ackers cultivirt wurden, welches Düngemittel und wie viel davon dem Boden zugetheilt war. Willkommen sind alle Angaben und Beobachtungen aus der landwirthschaftlichen Pflanzencultur, z. B. welche Pflanz[illegible]

Digitized by Google

am besten und welche gar nicht gedeihen, ob das Getreide leicht lagert; ferner Mittheilungen aus der Forstwirthschaft und über die geognostische Beschaffenheit der Gegend.

Um die zur Analyse dienende Menge Ackererde auf eine leichte Weise zu sammeln und auch zugleich eine Analyse des Untergrundes von beliebiger Tiefe machen zu können, bedient man sich eines cylindrischen blechernen Rohrs von 40 mm oder $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, Fig. 147. Dasselbe wird aus starkem Schwarzblech durch Nieten der Ränder, oder aus starkem Weissblech durch Löthen angefertigt. Eine Länge von 3 bis 4 Fuss wird in den meisten Fällen ausreichen. An einem Ende hat es zwei seitliche Löcher, durch welche man einen runden eisernen Stab lose hindurchschieben kann, um einen Angriff zum Drehen zu erhalten. Aussen bezeichnet man mit sichtbaren Marken die Länge von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Fuss, oder von je 100 mm vom unteren Ende an. Indem man mit diesem Rohr senkrecht in die Erde bohrt, bleibt ein cylindrisches Stück Erde darin stecken, welches man herausheben kann. Wenn man den quer durchgeschobenen Eisenstab herauszieht, so kann man von oben mit einem hölzernen Stocke die ausgehobene Erde ausstossen. Geht man nun noch einmal $\frac{1}{2}$ Fuss tiefer in dasselbe Loch, so sticht man Erde aus, welche $\frac{1}{2}$ Fuss tiefer im Boden gesessen hat, und so weiter. Man kann dadurch mit Leichtigkeit den Untergrund bis zu 4 Fuss Tiefe ausheben. Wollte man ermitteln, ob einem Felde durch Tiefpflügen eine verjüngte Fruchtbarkeit gegeben werden könnte, so würde man an den verschiedenen Stellen des Ackers erst ein Loch von 3 oder $3\frac{1}{2}$ Fuss Tiefe bohren und nun noch $\frac{1}{2}$ Fuss Erde zur Analyse ausheben. Man kann demnach mit diesem Instrumente die Erde in jeder beliebigen Tiefe, ohne eine Grube zu machen, herausziehen. Sie wird in oben beschriebener Weise getrocknet, gesiebt und zur Analyse vorbereitet.

Fig. 147.



Probezieher für Dammerde.

Bestimmung der einzelnen Bestandtheile.

1) Kohlensäure, d. h. kohlensaurer Kalk.

Am besten geschieht diese Bestimmung nach Gewicht in einem der oben (S. 515 u. 127) beschriebenen Apparate mit nicht zu kleinen Mengen.

Digitized by Google

2) Chlor, Eisenoxyd, Kalk, Bittererde.

Die Gegenwart von Humussäure trübt die meisten Fällungen. Aus diesem Grunde zertört man bei einer Menge Ackererde die Humussäure und bestimmt in einer Reihenfolge die vier oben genannten Stoffe.

a. Chlor. Der Gehalt an Chlor, hier gleichbedeutend mit Kochsalz, kann nicht vollständig mit Wasser ausgezogen werden. Wollte man mit kohlensaurem Natron behandeln, so würde man tiefgefärbte Flüssigkeiten erhalten, in denen nichts deutlich zu erkennen wäre.

Man wäge 10 g Ackererde ab, bringe sie in einen Platintiegel, befeuchte sie mit einer koncentrirten Lösung von reinem Kalisalpeter, lasse allmälig eintrocknen und erhitze auf der Weingeistflamme zum Glühen. Es findet unter gelindem Verglimmen eine vollständige Vebrennung aller organischen Stoffe statt. Nach dem Erkalten feuchte man mit Wasser an und spüle die Masse in ein Becherglas, bis der Tiegel fast ganz rein ist. Man lässt absetzen, ohne zu filtriren. Wenn die überstehende Flüssigkeit klar ist, giesst man sie ab, schlemmt noch einmal mit Wasser auf und giesst nach dem Absetzen wieder ab. Während natürliche Ackererde sich nur sehr langsam absetzt, geschieht dies bei der mit Salpeter geglühten sehr leicht und vollständig. Die klaren Flüssigkeiten übersättigt man mit Essigsäure und dampft zur Trockne ab.

Nach dem Lösen bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali als Indicator durch Zehntel-Silberlösung (S. 354).

Berechnung nach der Tafel am Schlusse unter Chlornatrium mit $\frac{N}{10}$ Silberlösung.

b. Eisenoxyd. Die mit Wasser ausgelaugte Masse aus a. übergiesst man mit reiner Salzsäure und lässt sie unter Bedeckung mit einem koncaven Glase längere Zeit kochen, so dass sich Kalk, Bittererde, Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure lösen. Man filtrirt, wäscht aus und übersättigt schwach mit Ammoniak. Es fällt Eisenoxyd mit Thonerde und Phosphorsäure nieder. Will man bloss das Eisenoxyd bestimmen, so filtrirt man, wäscht aus, löst in Salzsäure, zersetzt das Eisenchlorid durch Zink und bestimmt das Eisenoxydul durch empirische Chamäleonlösung; man liest das Eisen an der Bürette ab und dies mit $^{10}/_{7}$ multiplizirt gibt Eisenoxyd. Die Bestimmung der gelösten Thonerde hat keinen Sinn bei der Menge der ungelöst gebliebenen.

c. Kalk. Das Filtrat von Eisenoxyd fällt man mit einem oxalsauren Salze; den durch Absetzen und Filtration rein dargestellten oxalsauren Kalk löst man in reiner Schwefelsäure, und bestimmt die darin enthaltene Oxalsäure mit Chamäleon (S. 197).

d. Bittererde. Das Filtrat vom oxalsauren Kalke fällt man mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak, lässt über Nacht stehen und bestimmt das gefällte Doppelsalz durch Glühen und Wägen.

Digitized by Google

3) Organische Reste, Humussäure, Humuskohle (Humin).

Von den früheren Vegetationen bleiben Reste von Wurzeln, Stengeln, Blättern auf und in dem Boden, welche einer künftigen Vegetation zu Gute kommen. Es erleidet nun keinen Zweifel mehr, dass alle diese Stoffe durch Selbstentmischung und Sauerstoffaufnahme von aussen in Kohlensäure übergehen, und als solche, und auch nur als solche von der Pflanze aufgenommen werden. Die reine Holzfaser geht durch Einwirkung von Luft und Wasser in braune Stoffe über, welche in ihrem Verhalten zu Alkalien eine schwach saure Natur zeigen, und ganz besonders zu einer langsamen Verbrennung und Kohlensäureentwicklung geneigt sind. Man unterscheidet unter diesen braunen Stoffen zwei verschiedene Modificationen. Die erste ist löslich in einer verdünnten und warmen Lösung von kohlensaurem Natron, und hat den Namen Humussäure, Huminsäure, Moder und Geïnsäure erhalten. Die zweite Form ist nicht in kohlensaurem, wohl aber in reinem Alkali unter Erwärmen löslich. Man hat diese Modification Humuskohle oder Humin genannt. Sie kommt vorzugsweise im Torfe und in der Braunkohle vor, und ist bei weitem nicht so leicht und vollständig oxydirbar, wie die erstgenannte Humussäure. Man pflegte diese beiden Stoffe quantitativ durch ihr Verhalten zu kohlensauren und reinen Alkalien zu trennen. Erst kochte man die Erde mit kohlensaurem Natron, filtrirte und fällte durch Versetzen mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction; dann kochte man den Rest mit ätzendem Alkali, filtrirte wieder und fällte in gleicher Weise mit Salzsäure. Die in beiden Fällen erzeugten Niederschläge sammelte man auf gewogenen Filtern, wusch aus, und bestimmte das Uebergewicht der Filtra. Diese Bestimmungen leiden an sehr grossen Unrichtigkeiten. Zuerst sind die angesäuerten Flüssigkeiten, aus denen die Humussäure und die Humuskohle gefällt wurden, niemals farblos, sondern immer gelb gefärbt, woraus man schon durch den Anblick wahrnimmt, dass man einen Theil des Stoffes ungewogen wegschüttet.

Es enthalten ferner die Niederschläge selbst unorganische Stoffe, die man erst durch Einäscherung bestimmen kann, da es ungereimt wäre, sie in einem vorzugsweise als organische Substanz charakterisirten Körper ohne Weiteres mitzuwägen. Da aber alle diese Stoffe damit endigen, zuletzt freiwillig in Kohlensäure überzugehen, so schien es am zweckmässigsten, dieselben sogleich in Kohlensäure zu verwandeln und als solche zu bestimmen. Es liegt eine ungemein hohe Zweckmässigkeit in dem Umstande, dass die Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff gasförmig ist. Denken wir uns, dass ein Baum in den Urwäldern von Brasilien umstürzt und abstirbt, so würde die zu seinem Körper verwendete Substanz aus dem Kapital der Natur ausscheiden, wenn seine Verwesungsproducte nicht flüchtig wären. Nach 25 Jahren liegt an jenem Platze ein kleiner Haufen Erde, die unorganischen Bestandtheile des Baumes, die organischen sind durch Vergasung als Kohlensäure und Ammoniak

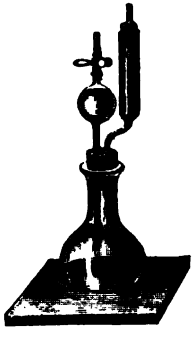
Digitized by Google

in die grosse Vorrathskammer der Natur, die Atmosphäre, zurückgetreten. Aus diesem Grunde ist es vollkommen gerechtfertigt, die organischen Bestandtheile des Bodens als unorganische Endproducte zu bestimmen, da die Pflanze nur unorganische Stoffe aufnimmt. Man hat den in der Erde enthaltenen Kohlenstoff durch eine Verbrennungsanalyse mit Kupferoxyd oder chlorsaurem Kali bestimmt und scharfe Resultate erhalten. Wir verfahren auf einem etwas verschiedenen Wege. Da die meiste Ackererde kohlensaure Erden enthält, so müssen wir wenigstens diese Kohlensäure, die bereits als anorganisch vorhanden ist, eliminiren oder ihr Rechnung tragen.

Wenn man 10 g trockne Erde mit 4 bis 5 g doppelt chromsaurem Kali innig mengt, das Gemenge in eine gewöhnliche Probirröhre bringt und diese Probirröhre mit einer Absorptionsröhre verbindet, so kann man durch stellenweises Erhitzen mit einer einfachen Weingeistflamme die ganze Menge der organischen Substanz in Kohlensäure überführen, ohne dass sich organische pyrogene Substanzen bilden. Damit die Absorptionsflüssigkeit nicht zurücksteigen und man auch nach geschehener Verbrennung die in der Verbrennungsröhre enthaltene Kohlensäure durch die Kali-Barytflüssigkeit durchsaugen könne, ist in den Kork der Verbrennungsröhre eine zweite Röhre eingebracht, die aussen mit einem Kautschukrohr verbunden ist, welches durch einen messingenen Quetschhahn geschlossen ist. Ist die Verbrennung beendigt und fängt die Absorptionsflüssigkeit an zu steigen, so öffnet man den Quetschhahn und saugt Luft von der entgegengesetzten Seite durch den Apparat. Zuletzt bestimmt man den kohlensauren Baryt durch Filtration, Auswaschen und Titriren mit Normalsalzsäure und Normalkali.

Die Gase werden zuerst durch Schwefelsäure geleitet, um das nicht zu bestimmende Wasser festzuhalten, dann weiter durch eine gewogene Natronkalkröhre, deren Gewichtszunahme die ganze Menge der durch Verbrennen entstandenen Kohlensäure ergibt.

Fig. 148.



Compendiöser Kohlensäureapparat.

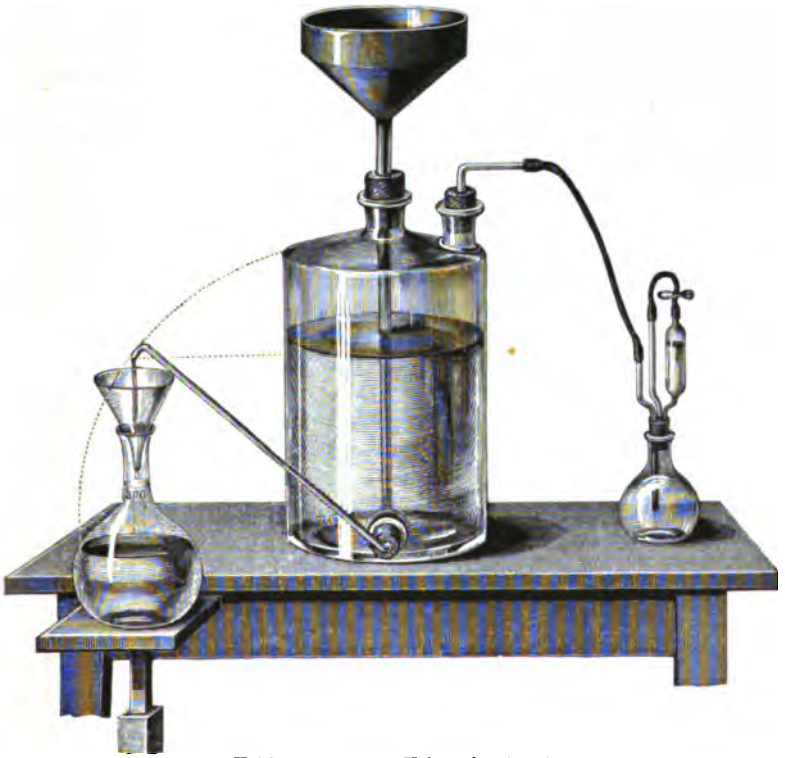
Ein zweites Verfahren, diese beiden Mengen getrennt zu bestimmen, ist folgendes.

Man bestimmt die Kohlensäure der Erden durch einen Wägungsversuch mit dem Apparate, Fig. 148, indem man in die Kugel eine mit gleichen Theilen Wasser versetzte koncentrirte Schwefelsäure bringt. Nachdem die fertig gebildete Kohlensäure ausgetrieben und gewogen ist, nimmt man dieselbe Flasche und benutzt sie als die rechter Hand befindliche des Apparates, Fig. 149, nachdem man 6 bis 7 g doppelt chromsaures Kali hineingeworfen und sogleich verschlossen hat. Durch blosses Erwärmen verwandelt die in Freiheit gesetzte Chromsäure die Humussäure in Kohlensäure.

Digitized by Google

welche in den Gasometer eintritt und eine entsprechende Menge Wasser aus demselben zum Ausfliessen bringt. Statt der in der Zeichnung angebrachten beweglichen Ausflussröhre ziehe ich bei Erwärmung vor, den unteren Tubulus mit einem messingenen Hahn zu versehen, welcher besser gegen unfreiwilliges Ausfliessen von Wasser schützt. Auf dem Wasser im Gasbehälter schwimmt eine Schicht Petroleum von 1 cm Höhe, und wenn der Apparat erst einige Male mit Kohlensäure gefüllt war, ist die Absorption während eines Versuches ganz unbedeutend. Durch den Hahn

Fig. 149.



Kohlensäure nach Volum bestimmt.

lässt man das in die Höhe gestiegene Wasser in ein graduirtes Gefäss ausfliessen, und wenn durch längeres Kochen der Flüssigkeit sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, so giesst man etwas Wasser von dem ausgeflossenen in den oberen Trichter und stellt das Kochgefäss in kaltes Wasser. Nach vollständigem Erkalten lässt man Wasser aus dem Hahn auslaufen, bis es in der mittleren Röhre genau auf dem Niveau im Gasometer steht. Jetzt lässt man das ausgeflossene Wasser an die Messgefässe ab.

Digitized by Google

Um nun den Werth der Kohlensäure in Gewicht bei derselben Temperatur und Barometerhöhe zu erfahren, wägt man eine Menge reinen Marmor oder Doppelspath als feines Pulver ab, welcher annähernd eben so viel Kohlensäure gibt. Bei gewöhnlicher Temperatur und Luftdruck gibt 0·5 g kohlensaurer Kalk 120 cbcm Kohlensäure aus. Man wägt also diejenige Menge Marmor ab, welche sich aus der Berechnung ergibt, löst die Kochflasche ab, reinigt sie und füllt den gewogenen Marmor ein. Das ausgeflossene Wasser wird wieder eingegossen und nun die Messung der Kohlensäure vorgenommen. Zu diesem Zwecke ist in der Röhre auf der Kochflasche reine Salzsäure eingefüllt, welche durch Drücken des Quetschhahns in den Marmor fliesst und die Kohlensäure verdrängt. Dieser Versuch geschieht kalt. Man lässt aus dem Hahn Wasser ausfliessen, bis, wie oben, der Stand in Röhre und Gasometer gleich ist. Die gemessene Menge Kohlensäure beträgt an Gewicht 44 Procent von dem gewogenen Marmor, und man erfährt dasselbe, wenn man sein Gewicht mit 0·44 multiplicirt. Man hat nun drei Glieder der Proportion: Das Gewicht und das Volum einer bestimmten Menge Kohlensäure an dem Tage, und das Volum der Kohlensäure aus dem Versuch; und daraus berechnet sich das Gewicht der Kohlensäure, welche dem Humus entspricht. Nach Analysen enthält der reine Humus 60 Procent Kohlenstoff. 60 Kohlenstoff sind gleich 220 Kohlensäure, der Humus beträgt also

$$\frac{100 . CO_2}{220} \text{ oder } CO_2 \times 0{\cdot}455 = \text{Humus.}$$

Die Oxydation der organischen Stoffe auf nassem Wege durch Chromsäure gründet sich auf das Verfahren von Brunner[1]). Die abgearbeitete Flüssigkeit darf nicht rein grün erscheinen, sondern muss eine bräunliche Farbe zeigen als Beweis, dass chromsaures Kali im Ueberschuss vorhanden ist.

4) Ammoniak.

Das Ammoniak ist in der Ackererde theils fertig gebildet und von der porösen Substanz absorbirt enthalten, theils auch noch als unzersetzte organische Substanz, aus welcher durch Entmischung der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniak frei werden muss. Es liegt deshalb auch hier, wie bei der Kohlensäure, der Fall vor, dass man beide Mengen zugleich bestimmen kann, indem das Ammoniak diejenige Endform ist, in welcher der noch organisirte Stickstoff der Pflanze zu Theil werden kann. Selbst das bereits fertig gebildete Ammoniak kann durch blosse Erhitzung nicht alle ausgetrieben werden. Die Hitze steigt in den äusseren Theilen der Erde leicht bis zum Glühen, ehe alles Ammoniak aus dem Inneren ausgetrieben ist, und das durch die glühenden Theilchen der Erde ent-

[1]) Pogg. 95, 379.

Digitized by Google

weichende Ammoniak zerfällt in Wasserstoff und Stickstoff und entgeht dadurch der alkalimetrischen Bestimmung.

Will man das fertig gebildete Ammoniak allein bestimmen, so bedient man sich des S. 113 oder 114 abgebildeten Apparates.

Man füllt die Röhre *d* mit mässig starkem Aetzkali, bringt 10 g trockne Erde in die kleine Flasche rechts und dazu ein kleines Stückchen gelbes Wachs oder Paraffin. Dies bewirkt, dass die Blasen der kochenden Flüssigkeit leichter brechen. Ohne dasselbe steigt die kochende humushaltige Flüssigkeit unvermeidlich über. Das erste Aufkochen muss man auch hier vorsichtig bewachen, bis alle absorbirt gewesene Luft sich losgerissen hat. In die weite Flasche bringt man 10 cbcm Normalsalzsäure. Zuletzt saugt man Luft durch. Wenn die Flüssigkeit zurücksteigen will, so öffnet man den Quetschhahn von *d*, damit hier Luft eindringe. Man muss deshalb die Röhre *d* vollkommen auslaufen lassen.

Will man die ganze Menge des in der Dammerde enthaltenen verbundenen Stickstoffs als Ammoniak bestimmen, so zerreibt man 10 g Erde mit viermal so viel Natronkalk innig in einem Mörser, füllt sie rasch in eine kleine Verbrennungsröhre und entwickelt das Ammoniak in bekannter Art nach Varrentrapp und Will. Man fängt es in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor des Salmiaks mit chromsaurem Kali und Silberlösung; oder alkalimetrisch.

5) Schwefelsäure.

10 g Erde befeuchtet man mit einer koncentrirten Lösung von Salpeter oder chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron, trocknet sie ein und glüht im Platintiegel. Man weicht mit destillirtem Wasser auf, wäscht vollkommen aus, übersättigt schwach mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Den schwefelsauren Baryt bestimmt man in bekannter Weise nach Gewicht.

Der Zusatz des Salpeters dient zur Verbrennung der organischen Bestandtheile. Ohne denselben brennt sich die Erde mit kohlensaurem Natron schwarz.

6) Alkalien.

Man schliesst die Ackererde mit kohlensaurem Baryt und Chlorbaryum im Platintiegel in starker Hitze auf, pulvert die geschmolzene Masse, löst und fällt vollständig mit reinem und kohlensaurem Ammoniak. Man filtrirt, dampft in einer Platinschale zur Trockne und vertreibt den Salmiak durch Glühen. In jedem Falle nimmt man jetzt eine Wägung der Schale mit Inhalt vor, um das Gewicht des Inhaltes zu er-

Digitized by Google

fahren. Es kommt nun hierbei ganz allein auf den Kaligehalt an, da sich die Natronsalze als zur Vegetation unwirksam gezeigt haben. Das Sicherste bleibt, den Rest mit Chlorplatin im Wasserbade zur Trockne einzudampfen und das Chlorplatinkalium mit Weingeist oder mit einer gesättigten Lösung von Chlorplatinkalium auszuwaschen, und nach dem Trocknen auf dem Filtrum zu wägen.

7) Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in der Ackererde kann keine der vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden angewendet werden, theils weil sie für kleine Mengen zu ungenau sind, besonders aber, weil immer Eisenoxyd und Thonerde vorhanden sind, welche deren Anwendung ganz unzulässig machen. Fast in jedem Falle würde man die Phosphorsäure in zwei Portionen erhalten und dadurch doppelte Arbeit und Veranlassung zu Fehlern haben. Die zweckmässigste Bestimmung der Phosphorsäure in dem salpetersauren Auszug der Erde ist die Fällung durch molybdänsaures Ammoniak nach den von Lipowitz[1]) angegebenen Maassnahmen, weil diese Methode die Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und freien Mineralsäuren nicht ausschliesst. Die Molybdänlösung wird in folgender Art bereitet. Man nehme 2 Theile reine Molybdänsäure, 1 Theil Weinsteinsäure, bringe diese Substanzen in einer Kochflasche mit 15 Theilen Wasser zusammen und löse die Weinsteinsäure durch gelinde Erwärmung. Dann setze man 10 Theile Ammoniak von 0·96 specifischem Gewicht und zuletzt 15 Theile Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewicht hinzu. Nach innigem Vermischen erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt nach dem Erkalten. Die wenige abgeschiedene Molybdänsäure kann ausgewaschen zur nächsten Bereitung verwendet werden. Diese Probeflüssigkeit bleibt auf Zusatz von Säuren sowie beim Kochen klar und wird durch phosphorsaure Salze gefällt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererde wäge man 25 oder 50 g ab, erhitze sie in einer Platinschale bis zum Verkohlen aller organischen Substanzen, lasse erkalten, ziehe durch mehrmaliges längeres Kochen mit schwacher Salpetersäure aus, filtrire und wasche aus. Wenn man nicht glüht, so erhält man tief gefärbte Flüssigkeiten, aus denen sich dennoch die Molybdänsäureverbindung fällen lässt. Die Ausziehung durch Salpetersäure ist vorzuziehen, weil dadurch wenig Eisenoxyd und fast keine Thonerde in Lösung kommt, und die nachherige Fällung mit Molybdän kein Hinderniss findet.

Die Fällung muss wegen der Anhaftung des Niederschlages an die Wände der Gefässe in einer Porzellanschale geschehen. Zu diesem

[1]) Poggendorff's Annal. Bd. 109, S. 135.

Digitized by Google

Zwecke bringe man für 25 g Erde ungefähr 10 bis 15 cbcm der Molybdänflüssigkeit zum Kochen, füge den salpetersauren Auszug der Erde hinzu, erhitze noch einige Zeit lang und lasse etwas absetzen. In einer kleinen Menge abgegossener klarer Flüssigkeit versuche man, ob durch ferneren Zusatz von Molybdänflüssigkeit noch ein Niederschlag entsteht. Man prüft dies in einer Probirröhre, und muss auf den Ausspruch auch eine Zeit lang warten. Wenn kein Niederschlag mehr entsteht, lässt man über Nacht absetzen, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum, wäscht mit sehr verdünnter Salpetersäure, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet bei 100° im Wasserbade und wägt. Dieser Niederschlag lässt sich sehr sicher austrocknen, denn er enthält kein Ammoniak, sondern eine Amidverbindung. Nach übereinstimmenden Versuchen von Lipowitz und Anderen enthält er 3·6 Procent Phosphorsäure. Obgleich dieser geringe Gehalt an Phosphorsäure für den Verbrauch von Molybdänsäure ungünstig ist, so gewährt er dadurch eine grosse Schärfe in der Bestimmung der Phosphorsäure.

25 g gute Ackererde erzeugten einen gelben Niederschlag, welcher 0·74 g wog; 100 g Erde würden also 2·96 g erzeugt haben und diese enthalten $\frac{3{\cdot}6 \times 2{\cdot}96}{100} = 0{\cdot}10656$ Procent Phosphorsäure; oder sicherer, man löst den Molybdänniederschlag in Ammoniak, fällt mit Magnesiamixtur und bestimmt die Bittererde als pyrophosphorsaure.

10 g aus einem mit chemischen Präparaten gedüngten Garten, scharf getrocknet und mit Salpetersäure ausgezogen, gaben an gelbem Molybdänniederschlag 1·540 g; diese enthalten zu 3·6 Proc. PO_5 $1{\cdot}540 \times 0{\cdot}036 = 0{\cdot}05544$ g $PO_5 = 0{\cdot}5544$ Proc., also mehr als 5 mal so viel als die erste Ackererde.

Roheisen, Stahl und Stabeisen.

Die Analyse des Roheisens bezieht sich vorzüglich auf die ihm beigemengten fremden Stoffe, zunächst den niemals fehlenden Kohlenstoff, dann Mangan, Schwefel, Phosphor, Silicium, Kupfer. Eine grosse Anzahl anderer Stoffe, von denen einige nur durch Spectralanalyse entdeckt werden konnten, haben für den Hüttenmann sowie für den Gelehrten kein Interesse, zumal diese immer nur in sehr kleinen Mengen vorkommen. Dahin gehören Aluminium, Chrom, Vanadin, Arsen, Antimon, Kobalt und Nickel, Calcium, Magnesium, Titan etc. Enthält das Roheisen

Digitized by Google

Schlacke, so ist es ganz unmöglich zu bestimmen, welcher Antheil des Siliciums der Schlacke und welcher dem Eisen zukomme, da sich diese leicht schmelzbaren Schlacken immer zugleich mit dem Roheisen auflösen. Dieselbe Betrachtung gilt für Aluminium.

1) Bestimmung des Eisens.

Man löst eine gewogene Menge Roheisen, etwa 2 bis 3 g, in einer Platinschale in chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure unter Bedeckung der Schale mit einer koncaven Glasschale. Der Luftraum der Schale füllt sich mit Wasserstoffgas und verhindert den Zutritt von Luft. Man regulirt die Gas- oder Weingeistflamme so klein, dass die Auflösung ruhig fortschreitet, ohne nachzulassen, bis sich kein Gas mehr entwickelt, giesst die ganze Flüssigkeit in eine 300-cbcm-Flasche und füllt bis an die Marke an. $^1/_3$ dieser Flüssigkeit oder 100 cbcm versetzt man mit freier Schwefelsäure und viel Wasser und titrirt sogleich mit einer Lösung von reinem übermangansauren Kali.

Den Titer dieser Flüssigkeit nimmt man während der Auflösung mit einer gewogenen Menge Eisendraht, die annähernd so gross ist, als in 100 cbcm obiger Flüssigkeit Eisen enthalten sein kann, also mit $^1/_3$ des aufgelösten Roheisens nach der sogenannten Preismethode (S. 58). Da man bei jeder Titernahme einen kleinen Fehler machen kann, so ist es nicht richtig, diesen Fehler zu multipliciren, was aber geschieht, wenn man den Titer mit einer viel kleineren Menge Eisen nimmt.

Die Auflösung des Roheisens kann man auch in der 300 cbcm Flasche selbst vornehmen und diese mit einem Kautschukventil schliessen (vergl. S. 181 und 182).

Man wiederholt die Messung des Eisens mit den zweiten 100 cbcm der Lösung.

Unter all den aufgeführten Verunreinigungen des Roheisens ist keiner, welcher in saurer Lösung auf Chamäleon wirken konnte, so dass die Eisenbestimmung zuverlässig ist.

Eine zweite sehr scharfe Bestimmung des Eisens geschieht mit titrirtem doppelt chromsauren Kali, wie oben (S. 237) beschrieben wurde, indem man das Eisen in jener Menge abwägt, die etwas mehr als 1 g reines Eisen enthalten kann, dann mit der 100-cbcm-Pipette diejenige Menge des doppelt chromsauren Kalis zufügt, welche genau 1 g Eisen zu Oxyd oxydirt, und den Rest aus einer Bürette mit derselben Flüssigkeit austitrirt.

Im Ganzen hat die Bestimmung des Eisens keinen praktischen Werth und dient dem Chemiker bloss zur Kontrole bei der Summirung der übrigen Stoffe.

Digitized by Google

2) Bestimmung des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff ist im grauen Eisen in zwei verschiedenen Formen enthalten: chemisch gebunden oder als Graphit ausgeschieden. Das graue Roheisen verdankt dieser Ausscheidung des Kohlenstoffs seine Weiche und Bearbeitbarkeit mit Feile, Bohrer und Hobel, und oft ist sie so weit gegangen, dass kleine Stücke Roheisen sich mit dem Hammer ausplatten lassen. Das weisse Spiegeleisen und jedes rasch erstarrte Eisen enthält den Kohlenstoff in chemischer Bindung. Bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren verbindet sich der Kohlenstoff grösstentheils mit dem freiwerdenden Wasserstoff und entweicht als Kohlenwasserstoff, wodurch das Gas einen sehr charakteristischen Geruch erhält, der bei künstlichem Eisen niemals fehlt, und nur bei Meteoreisen nicht vorkommt. Ein anderer Theil des Kohlenstoffs vereinigt sich mit Wasserstoff zu humusartigen organischen Verbindungen, die mit Alkohol, Aether, Kalihydrat ausgezogen werden können. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs kommt es nur darauf an, diese beiden Theile des Kohlenstoffs getrennt zu bestimmen, was aber wegen der Bildung organischer Stoffe nicht ausführbar ist. Man hat deshalb die Bestimmung in der Art vorgenommen, dass man durch eine Operation die ganze Summe des Kohlenstoffs, durch eine zweite die des Graphits allein ausführt, und aus der Differenz beider den gebundenen Kohlenstoff findet.

Es ist dies allerdings eine Differenzmethode und bei kleinen Mengen gebundenen Kohlenstoffs unzuverlässig, weil alle Fehler auf den kleinsten Theil fallen. Es hat deshalb auch Fresenius eine directe Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs durch Verbrennung des Gases vorgeschlagen, welches jedoch nur dann zu einem Resultate führt, wenn die Untersuchung der Auflösungsreste zeigt, dass keine durch Aetzkali ausziehbare Verbindungen sich gebildet haben.

Zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs werden solche Körper gewählt, welche das Eisen ohne Wasserstoffentwicklung in eine lösliche Verbindung bringen können, und als solche sind Jod, Brom, Chlorkupfer, Kupfervitriol, Chlorsilber, Eisenchlorid und andere gewählt und angewendet worden. Jod und Brom entsprechen diesem Zwecke sehr gut und wirken rasch, während die Kupfersalze viel langsamer einwirken. Da der Kohlenstoffgehalt selten 4 Proc. übersteigt, so darf man nicht zu kleine Mengen Eisen in Arbeit nehmen, etwa 5 bis 6 g. Man verkleinert sie im Stahlmörser, so weit es angeht, und bringt in einem Glase Wasser und Jod hinzu. Sobald sich einmal Eisenjodür gebildet hat, löst sich das Jod auf und bildet eine braune Flüssigkeit. Die Wirkung schreitet nun ununterbrochen fort, bis alle harten Körper in der Lösung verschwunden sind. Die Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit geschieht sehr leicht in einer an einer Seite in eine dünne Röhre ausgezogenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase. Man verstopft das ausge-

Digitized by Google

zogene Ende mit einem Asbestpausch, der vorher mit Salzsäure ausgewaschen und dann geglüht wurde. Die Flüssigkeit läuft ganz klar und rasch durch. Man süsst vollkommen aus und trocknet die Röhre durch Erwärmen mit einem durchgezogenen Luftstrom (vergl. S. 69).

Die Bestimmung des Kohlenstoffs geschieht nun am sichersten durch Verbrennen in reinem Sauerstoffgas. Man verbindet das ausgezogene Ende der Röhre, nachdem man noch eine Schicht Kupferoxyd oder Eisenoxyd vor die Substanz gelegt hat, mit einem Gasometer, welcher Sauerstoff enthält, und dazwischen gelegten Absorptionsapparaten von Kalihydrat für Kohlensäure und koncentrirte Schwefelsäure für Wasser. Das andere Ende der Verbrennungsröhre wird erst mit einem Chlorkalciumrohr für Wasser und gewogenen Natronkalkrohr für die Kohlensäure verbunden. Nachdem Alles in Ordnung ist, erhitzt man erst das Kupferoxyd und dann die Stelle der Röhre, wo die Substanz liegt, mit einer bewegten Weingeistflamme, wobei nochmals etwas Wasser frei wird; man lässt den Sauerstoff langsam eintreten und treibt die Feuchtigkeit in das Chlorkalciumrohr. Jetzt erst erhitzt man das Kupferoxyd zum Glühen und dann die Stelle durch eine stärkere Flamme, bis das erste Glimmen eintritt, und regulirt den Sauerstoffstrom so, dass die Verbrennung nicht zu heftig werde. Die Kohlensäureentwicklung ist so kräftig, dass sich der Anfang des Natronkalkrohrs deutlich erwärmt. Wenn letzteres lang genug ist, braucht man kein mitgewogenes Chlorkalciumrohr vorzulegen. Die Gewichtszunahme gibt die Kohlensäure.

Die Differenzmethode nach Karsten besteht darin, dass man eine andere Menge Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auflöst, den Rest auf dem Asbestfilter sammelt und zuletzt mit erwärmtem und etwas verdünntem Kalihydrat auswäscht, wobei die organischen Stoffe ausgezogen werden. Nachdem nun auch das Kali weggewaschen ist, wird getrocknet und der Graphit, wie oben, verbrannt.

Zur directen Bestimmung dient die Methode von Fresenius[1]). Er löst 1 bis 1·5 g Eisen in reiner verdünnter Schwefelsäure und verbrennt das entwickelte und vorher getrocknete Gas, indem er es durch eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd durchleitet und die Kohlensäure in einer Natronkalkröhre auffängt und wägt. Es muss hier immer noch die Prüfung des ausgewaschenen Lösungsrestes folgen, ob dieselbe nicht durch Kalihydrat ausziehbare organische Stoffe enthält, in welchem Falle die ersten Wägungsresultate nicht vollständig zuverlässig sind. Besitzt man einen gläsernen Gasometer, wie er weiter unten bei Meteoreisen beschrieben wird, so kann man diese Methode mit einer grösseren Menge Eisen, 5 bis 6 g, ausführen. Man entwickelt das Wasserstoffgas wie oben und lässt es durch eine Lösung von Silbersalpeter gehen, um Schwefelwasserstoff aufzunehmen, ebenfalls in dem bei Meteoriten beschriebenen Absorptionsapparate, verbindet durch Oeffnung des oberen Quetschhahnes den

[1]) Dessen Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 74.

Digitized by Google

Gasometer mit der Entwicklungsflasche und lässt erkalten. Man liest nun das Volum des entwickelten Gases an dem Gasometer ab.

Die Verbrennung des Gases kann nun mit jedem beliebigen Theile desselben ausgeführt werden. Man treibt einen Theil des Gases aus dem Gasometer in eine Chlorkalciumröhre und dann durch glühendes Kupfer- oder Eisenoxyd und bestimmt die Kohlensäure nach Gewicht wie oben. An dem Gasometer liest man den verbrauchten Theil des Gases ab und berechnet aufs Ganze.

3) Schwefel.

Man löst das gewogene Eisen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure unter Erwärmung und leitet das Gas durch eine schief liegende Röhre, die mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllt ist. Es schlägt sich schwarzes Schwefelsilber nieder, welches durch ein Filtrum getrennt und ausgewaschen wird. Noch feucht wird es in ein Becherglas abgespritzt und mit starkem Bromwasser behandelt, wodurch der Schwefel in Schwefelsäure und das Silber in unlösliches Bromsilber übergeht. Man filtrirt durch dasselbe Filter, fällt das Filtrat mit Chlorbaryum, erhitzt zum Vertreiben des Broms und zur Verdichtung des Niederschlags und bestimmt zuletzt den schwefelsauren Baryt nach Gewicht. Derselbe mit 0·137 multiplicirt gibt den Schwefel. Man kann auch den Schwefelwasserstoff mit Chlorkupfer auffangen, erhitzen bis zum Verdichten des Niederschlages, Abfiltriren und Behandeln des Schwefelkupfers in gleicher Weise wie oben. Sollte sich Schwefel ausscheiden, so kann derselbe für sich gewogen werden, oder durch längere Digestion mit Bromwasser oxydirt und zugleich mit der Flüssigkeit gefällt werden. Beide Schwefelmetalle kann man auch in der Art oxydiren, dass man sie in reines kohlensaures Kali bringt und Chlorgas bis zur Oxydation des Schwefels hineinleitet.

4) Mangan.

Die Flüssigkeit von der Schwefelbestimmung kann dazu verwendet werden. Sie wird filtrirt und kochend mit chlorsaurem Kali oxydirt (Prüfung mit Kaliumeisencyanid auf einem Teller), der grösste Theil der freien Säure mit reinem Natron abgestumpft, dann noch so viel allmälig zugesetzt, bis ein sich nicht mehr ganz lösender Niederschlag von Eisenoxydhydrat bleibt. Es wird dann mit viel Wasser verdünnt, essigsaures Natron zugesetzt und in einer geräumigen Porzellanschale gekocht, wodurch sich alles Eisenoxyd abscheidet. Dessen muss man aber gewiss sein. Man lässt etwas absetzen und macht eine Tüpfelprobe auf Filtrirpapier mit Blutlaugensalz. Sollte diese ansprechen, so wird noch einmal mit kleinen Mengen Natronhydrat oder kohlensaurem Natron erhitzt, bis diese Probe negativ ausfällt, d. h. bis an der Berührung der beiden Tropfen keine blaue Färbung mehr entsteht. Die Flüssigkeit muss aber immer

Digitized by Google

noch sauer reagiren. Es wird filtrirt. Die erste Fällung ist nach Stoeckmann (Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 16, 172) keine vollständige, sondern das Eisenoxyd enthält noch Mangan. Es muss zum zweiten Male das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst und in gleicher Weise gefällt werden. Das Filtrat muss ganz wasserhell sein. In demselben können ausser Mangan noch Kobalt und Nickel sein. Wenn man auf die beiden letzten nicht achtet, so kann man das Mangan sogleich mit Bromwasser unter Erwärmen aus der essigsauren Lösung als Manganhyperoxyd fällen, die freie Säure durch kohlensaures Natron etwas abstumpfen, um das Ausscheiden zu befördern, den Niederschlag auswaschen und geglüht als Mn_3O_4 wägen. Die Fällung des Mangans vor dem Eisen oder allein ist nicht auszuführen. Die Bestimmung von Kobalt und Nickel hat keinen praktischen Werth, da diese nicht nachtheilig auf das Eisen wirken, immer nur als Minima vorhanden sind und beim Puddeln ausgeschieden werden.

5) Silicium.

Bei der Auflösung des Eisens in Königswasser und Eindampfung zur Trockne scheidet sich die Kieselerde als unlöslich aus. Nach Wiederaufnahme in Salzsäure und Auswaschen bleibt sie auf dem Filtrum mit Eisenoxyd und Kohle gemengt zurück. Sie wird vom Filtrum genommen, ehe sie ganz trocken ist, das Filtrum im verschlossenen Platintiegel erst verkohlt, dann nach Abnahme des Deckels verbrannt, die Kieselerde zugesetzt, mit reinem kohlensaurem Natron-Kali sowie etwas Salpeter geschmolzen, gelöst, filtrirt und mit Salzsäure zur Trockne gebracht, dann in gewöhnlicher Weise bestimmt. Alle diese Operationen sind bei Kieselerde gefährlich wegen leicht vorkommender Verluste. Ich habe sie deshalb auch nach Verbrennen des Filters mit doppelt schwefelsaurem Kali geschmolzen und nach dem Aufweichen auf dem Filtrum gesammelt und bestimmt. Durch das doppelt schwefelsaure Kali verbrennt die Kohle und alle Oxyde lösen sich auf. Die ausgeschiedene Kieselerde war weiss und rein.

6) Kupfer.

Bei der Auflösung in verdünnter Schwefelsäure bleibt das Kupfer metallisch im Rückstande. Man löst diesen in etwas Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und fällt kochend mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag muss noch ferner behandelt werden, durch Auflösen in etwas Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne mit Schwefelsäure, Lösen, Zusatz von Jodkalium und Stärke und Ausmessen mit $^1/_{100}$ unterschwefligsaurem Natron. Eine Untersuchung auf Schlakenantheile ist eben so unsicher als wenig bedeutend. Solche zufällig in einer kleinen Probe mechanisch eingemengte Stoffe erlauben keinen Schluss auf die ganze Masse. Zudem

Digitized by Google

gibt es kein Mittel, die Trennung sicher zu bewirken, da sogar beim Glühen in Chlorgas die Schlacke angegriffen wird und Chlorkalcium abgibt. Bei den wenigen darauf gerichteten Analysen ist ihre Bestimmung auch nur nach dem Kieselerdegehalt der in Chlorgas übrig bleibenden Stoffe und nach einer Analyse der wirklichen Schlacke durch Berechnung ausgeführt worden [1]).

Kohlenstoff im Graphit.

Der Werth des Graphits hängt wesentlich von seinem Kohlenstoffgehalt, d. h. vom Mangel anderer unorganischer Stoffe ab. Zwei Methoden sind zu dieser Bestimmung von Wilhelm Gintl [2]) angegeben worden.

1) Der bei 150 bis 180° C. getrocknete Graphit wird gewogen in

---

[1]) Analyse des Hohenrheiner Spiegeleisens, vom Verfasser.

1) Eisen. 0·5 g in verdünnter SO_3 gelöst = 81·1 cbcm Chamäleon. 0·5 g reiner Eisendraht = 89·4 cbcm; also Eisen = $\frac{81·1}{89·4}$ = 90·71 Proc.

2) Mangan. 5 g in ClH gelöst, mit chlorsaurem Kali oxydirt, Eisenoxyd gefällt, Mangan mit kohlensaurem Natron gefällt, gab 0·3513 g Mn_3O_4 = 0·2531 g Mangan-metall = 5·062 Proc.

3) Phosphor. Das Eisenoxyd aus 2) mit Schwefelammonium digerirt, filtrirt, mit Magnesiamixtur gefällt, gab 0·005 g pyrophosphorsaure Bittererde. Diese enthalten 0·00139 g Phosphor = 0·0278 Proc.

4) Schwefel. a) Gas von 5 g durch Silberströmung. Schwefelsilber in Wasserstoff geglüht gab metallisches Silber 0·028 g, äquivalent mit 0·0041 g Schwefel = 0·082 Proc.

b) 10 g Eisen in SO_3 gelöst, Gas durch Silberlösung, Schwefelsilber in kohlensaurem Kali mit Chlor behandelt, filtrirt, mit Chlorbaryum gefällt, gab 0·060 g schwefelsauren Baryt, äquivalent mit 0·0092 g Schwefel = 0·092 Proc. Schwefel. Mittel aus a) und b) = 0·087 Proc. S.

5) Silicium. 5 g Eisen gaben 0·065 g SiO_2, also 100 g Eisen = 1·300 g SiO_2 = 0·6067 Proc. Silicium.

6) Kohlenstoff. 5 g Eisen mit Jod gelöst, der Rest verbrannt, gab 0·640 g CO_2 = 0·1745 g Kohlenstoff = 3·49 Proc.

Addition:	Eisen	90·710 Proc.
	Mangan	5·062 „
	Phosphor	0·028 „
	Schwefel	0·087 „
	Silicium	0·607 „
	Kohle	3·490 „
	Summa	99·984 Proc.

[2]) Sitzungsberichte der Akad. zu Wien v. 16. Apr. 1868; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, 422.

Digitized by Google

einem kleinen Glasröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase, von 100 bis 120 mm Länge und 10 mm Weite, mit der 20fachen Menge frisch geglühten Bleioxydes gemengt und dann vor einer Gebläselampe eingeschmolzen. Diese Operation kann bei kleinen Mengen Graphit in 10 bis 15 Minuten vollendet sein. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure, von welcher $^6/_{22}$ den Kohlenstoffgehalt geben.

2) Man vermischt eine gewogene Menge des Graphits aufs Innigste mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Kali, bringt das Ganze in einen Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt so lange, bis kein unveränderter Graphit mehr wahrzunehmen ist. Aus der erhaltenen Schmelze soll die Kohlensäure durch Verlust mit einem der oben (S. 515) beschriebenen Apparate bestimmt werden, wobei man natürlich jeden Verlust beim Umfüllen zu vermeiden hat. Oder man fällt die gelöste und filtrirte Schmelze kochend mit Chlorkalcium oder Chlorbaryum, und erhält den Werth des Kohlenstoffs im kohlensauren Kalk oder Baryt, wobei nur die Möglichkeit zu beachten ist, dass auch kieselsaurer Kalk gefällt werde.

Die erste Bestimmungsweise ist einleuchtend, wenn überschüssiges Bleioxyd vorhanden ist, dagegen die zweite nicht gegen Einwurf frei. Wenn die Salpetersäure 4 Atome Sauerstoff abgibt, so entstehen 2 Atome Kohlensäure, die aber nur 1 Atom Kali zur Bindung vorfinden; nimmt man an, dass sie nur 2 Atome Sauerstoff abgebe, so wird gar keine Basis frei, weil dann salpetrigsaures Kali bleibt. Es müsste also kohlensäurefreies Alkali vorher dem Salpeter zugesetzt werden, um das Entweichen der Kohlensäure zu verhindern. Alsdann aber würde die Fällung mit Chlorkalcium unzulässig. Wenn aber, wie es am wahrscheinlichsten ist, der Stickstoff der Salpetersäure als solcher austritt, so werden von den 5 Atomen Sauerstoff $2^1/_2$ Atom Kohlensäure gebildet, die unmöglich Bindung finden können. In diesem Falle sind die mit der Bleioxydbestimmung übereinkommenden Resultate der zweiten Methode unbegreiflich.

Es ist ferner bekannt, dass der Kohlenstoff des Graphits auf nassem Wege durch doppelt chromsaures Kali und eine nicht stark verdünnte Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydirt wird, die man aufzufangen und zu bestimmen hat.

Braunstein.

Die Analyse des Braunsteins ist ein Gegenstand von technischer Bedeutung geworden, da aller Braunstein nach seinem Gehalte verkauft wird.

Das Nächste, was zu einer Braunsteinanalyse gehört, ist das richtige Ziehen der Probe. Es ist nicht damit gethan, dass man von einem grossen

Digitized by Google

Haufen hier und dort einige Stücke herausnimmt und dem Chemiker einen Sack voll solcher Stücke zuschickt. Nähme der Analytiker aus diesem Sacke ein Stück heraus, so würde er den Gehalt dieses Stückes, aber nicht den durchschnittlichen Gehalt des ganzen Haufens finden. Um dies zu erreichen, wird der Haufen nach zwei sich rechtwinklig kreuzenden Richtungen mit einem Spaten durchstochen, und alle 5 oder 10 Spaten ein Spaten voll zur Seite auf einen festen Boden hingeschüttet. Beim Verwägen ins Schiff wird von je 50 Centnern eine Schaufel voll in einen verschliessbaren Kasten gelegt. Diese Menge, welche selbst einen kleinen Haufen ausmacht, wird mit einem Hammer zu gleich grossen Stücken von dem Umfange einer Wallnuss zerschlagen, und diese unter einander geschaufelt. Daraus werden einige Spaten voll herausgenommen und in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, nach inniger Mischung etwa eine Hand voll davon herausgenommen und in dem gereinigten Mörser zu feinen Körnern, etwa wie Schiesspulver, zerstossen. Gesiebt wird niemals, weil alsdann der Mulm vorzugsweise durchfallen würde. Von diesem groben Pulver erhält der Chemiker 25 oder 50 g. Er hat nun zuerst eine zu wenigstens zwei Analysen mehr als genügende Menge herauszunehmen und im Achat- oder Porzellanmörser sehr fein reiben zu lassen. Hierauf kommt Alles an, denn ein Braunsteinmuster, welches gröbliche Stücke enthält, lässt sich nicht ganz aufschliessen. Es bleiben immer schwarze Körner am Boden des Glases liegen. Von der ungenügenden Vertheilung des Pulvers kommen sehr viele Differenzen bei wiederholten Analysen her.

Das Pulver muss nun, da der Braunstein meist unter freiem Himmel aufbewahrt wird, getrocknet werden. Dies ist einer der streitigen Punkte zwischen dem Grubenbesitzer und dem Käufer. Da der Erste ein Interesse daran hat, den möglichst höchsten Procentgehalt herauszubringen, so verlangt er ein scharfes Austrocknen auf offenem Feuer, und man ist mit dieser Operation so weit gegangen, dass man den Braunstein bis fast zum Glühen erhitzt hat. Da aber der meiste Braunstein auch Manganoxydhydrat oder Manganit enthält, welcher die Formel $Mn_2O_3 + HO$ hat, worin das Wasser 10·23 Proc. ausmacht, so verliert auch dieses Oxyd sein Wasser, und der Braunstein erscheint stärker als er ist. Verliert der Braunstein 10 Proc. Wasser durch Trocknen, so erhält der Käufer von dem Gehalte, wie ihn die Analyse angibt, nur 90 Pfund statt 100. Die Braunsteine von der Lahn verlieren, wenn sie bereits das hygroskopische Wasser verloren haben, noch 7 bis 8 Procent an Gewicht, wenn man sie in Porzellanschalen auf freiem Feuer trocknet. Es zeigt sich dabei ein wirkliches Aufwallen des Pulvers, wie beim Brennen der kohlensauren Magnesia. Offenbar ist es wider allen Fug und Recht, dem Braunstein vor der Analyse einen Wassergehalt zu entziehen, der ihm eigenthümlich ist, und der nicht von zufälligen Ereignissen, wie Regen, Waschen, herrührt; der Käufer bekommt dieses Wasser in jedem Falle zugewogen. Das sogenannte scharfe Austrocknen hat nun noch den Nachtheil, dass

Digitized by Google

der so getrocknete Braunstein, in welchem durch den Verlust des Wassers alle Poren geöffnet sind, im höchsten Grade hygroskopisch ist, so dass ein sicheres Auswägen gar nicht mehr möglich ist. Ein solcher rasch gewogener Braunstein zieht auf der Wage in wenigen Minuten so viel Wasser an, dass die Seite der Wage, wo der Braunstein liegt, zum Heruntersinken und Aufschlagen kommt, und man kann nicht wissen, wie viel er schon vor dem Einstehen der Wage angezogen hatte. Es kommt deshalb zunächst auf ein richtiges und gleichmässiges Austrocknen der Probe an.

Fresenius hat über diesen Gegenstand eine besondere Untersuchung angestellt, und die Resultate derselben in einem Circular an die Käufer und Verkäufer von Braunstein unter dem 18. November 1854 mitgetheilt.

100 Theile lufttrockner Braunstein, welcher in diesem Zustande, nach der Methode von Fresenius selbst analysirt 65·536 Proc. MnO_2 zeigte, verloren:

getrocknet bei	nach Stunden	Wasser	zeigte analysirt Proc. MnO_2
100° C.	3	3·20	67·01
110° „	1¼	3·36	67·81
140° „	1½	4·24	68·44
180° „	1½	5·22	69·15
200° „	1	5·77	69·54
220° „	1½	6·16	69·83
240 bis 250°C.	Das Gewicht blieb konstant.		

Durch Glühen gab der Braunstein, ausser dem entweichenden Sauerstoff, noch 1·08 Proc. Wasser ab. Aus diesen Thatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Temperatur, bei welcher der Braunstein getrocknet wird, und ebenso die Dauer des Trocknens sind von Einfluss auf den Wassergehalt desselben, und es führt somit jedes Trocknen des Braunsteins zu einem festen Ziele, wenn es bei einer bestimmten Temperatur geschieht und so lange fortgesetzt wird, bis bei dieser Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2) Der Unterschied im Hyperoxydgehalt, welchen ein bei 100° C. getrockneter Braunstein gegenüber einem bei 220 bis 250° C. getrockneten zeigt, beträgt etwa 3 Proc. Dieser Ausspruch bedarf einer Erläuterung. Wenn die Braunsteine reines Hyperoxyd und Wasser enthalten, so würde durch den Verlust von 6 Proc. Wasser der Braunsteingehalt auch um 6 Proc. steigen. Nun enthalten aber die meisten rheinischen Braunsteine und viele andere neben dem reinen Hyperoxyd auch niedere Oxydationsstufen, z. B. Manganit von der Formel $Mn_2O_3 + HO$, dessen

Digitized by Google

Atomgewicht 88 ist. Dieser Manganit kann ebenfalls, um auf Oxydul zurückzugehen, 1 Atom Sauerstoff abgeben, folglich sind 88 Theile Manganit = 43·5 Theilen Manganhyperoxyd, oder 100 Manganit sind = 49·4 Pyrolusit. Der Manganit enthält nun 10 Proc. Wasser; entzieht man dies durch Austrocknen, so bleiben 90 wasserleeres Mn_2O_3 = 49·4 Pyrolusit, also 100 wasserleeres Mn_2O_3 = 54·9 Pyrolusit. Man sieht also hier, dass wenn der Manganit 10 Proc. Wasser verliert, sein scheinbarer Pyrolusitgehalt nur um 5 Proc. steigt.

Ganz damit übereinstimmend sind die Resultate von Fresenius, wo das verlorene Wasser 6·15 Proc. ausmachte, die Zunahme an Hyperoxyd aber nur 2·82 Proc. betrug.

Der Braunstein muss nun in jedem Falle, um ihn von dem hygroskopischen Wasser zu befreien, über den Siedepunkt des Wassers erhitzt werden, und ich glaube, dass 120° C. eine richtige Temperatur ist, wobei alles hygroskopische Wasser entfernt ist und die etwa vorhandenen Hydrate nicht zersetzt werden. Das Erwärmen in flüssigen Bädern ist eine sehr unangenehme Arbeit, die nicht einmal die Sicherheit gibt, dass der Körper wirklich die verlangte Temperatur erhalten habe. Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein in einer dicken metallenen Schale auf einer kleinen Weingeistflamme zu erhitzen und mit der Kugel des Thermometers selbst umzurühren. Sobald das Thermometer 110° C. erreicht hat, entferne ich vom Feuer, und rühre noch beständig um, wobei das Thermometer noch bis 120° C. steigt. Alsdann setze ich die Metallschale unter eine Glasglocke mit Chlorkalcium und lasse darin erkalten, ehe zum Auswägen geschritten wird.

Diese Ansichten sind von Fresenius in einem zweiten Circulare an die Braunsteinverkäufer und Käufer, vom 27. Januar 1855, durch Versuche bestätigt worden. Er ging davon aus, dass der Braunstein das hygroskopisch vorhandene und durch Erwärmung verflüchtigte Wasser in der Luft wieder anziehen müsse, dagegen das chemisch gebunden Wasser nicht mehr anziehen könne, welchem Schlusse man nichts Gegründetes entgegensetzen kann. Hierbei fand er nun, dass ein bei 120° C. getrockneter Braunstein seinen ganzen Verlust an Gewicht durch Stehen an der Luft wieder ergänzte, dagegen über 150° C. erhitzt, sich nicht mehr auf das frühere Gewicht stellte, demnach schon chemisch gebundenes Wasser verloren haben musste. Von 120° bis 150° C. war fast gar keine Gewichtsabnahme zu bemerken. Es dürfte deshalb das Austrocknen des Braunsteins bei 120° C. in Zukunft als Norm angenommen werden.

Das Auswägen geschieht nun rasch auf der bereits in Ordnung gebrachten und belasteten Wage. Um hier jede Gewichtszunahme während des Wägens zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, den getrockneten Braunstein in einem verschlossenen Glase auf der Wage ins Gleichgewicht zu bringen, dann eine beliebige Menge desselben in das zur Analyse bestimmte Glas auszuschütten und nun den Gewichtsverlust der ersten Flasche zu bestimmen. Dieses Verfahren ist allerdings sehr sicher, allein

Digitized by Google

es hat den Nachtheil, dass zu jeder Analyse andere Mengen Braunstein kommen, und dass nun jede Analyse mit einer weitläufigen Rechnung geschlossen werden muss. Die Operation hört dadurch auf eine technische zu sein, welche möglichste Einfachheit und Gleichheit der einzelnen Operationen verlangt.

Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein auf einer guten Wage und in einem Schiffchen aus Messingblech abzuwägen, Fig. 150. Dasselbe ist ein schief abgestutzter hohler Kegel vom dünnsten glänzenden Messingblech, und wiegt, in einem besonderen Falle, $6^1/_2$ g. Vermöge seiner Gestalt kann man die darin liegende pulverförmige Probe leicht in das Zersetzungsgläschen bringen, ohne dass etwas von dem Pulver an den Wänden hängen bleibt.

Fig. 150.

Wägeschiffchen.

Das spitze offene Ende, durch welches die Probe entleert wird, hat einen Durchmesser von ungefähr 10 mm; und ist also eng genug, um in jedes Glas einzugehen. Die kegelförmige Gestalt des Schiffchens bedingt, dass die Oeffnung immer in die Mitte des Halses der Flasche kommt. Während des Wägens auf einer mit einer guten Arretirung versehenen Wage ist die Gewichtszunahme nicht bemerkbar, denn nach geschehenem Einstehen der Zunge bleibt die Wage noch eine Zeit lang stehen. Erst nach einigen Minuten senkt sich die Schale, auf welcher das Pulver liegt. Das genaue Abwägen geschieht mittelst eines sehr dünnen langstieligen Löffelchens aus Messing oder Argentan. Dieses Abwägen geht jeder Analyse voran, und wir hätten nun auf die eigentliche Analyse selbst zu kommen.

Es gibt so viele verschiedene Methoden, den Braunstein auf seinen Gehalt an Hyperoxyd auf gewichts- oder maassanalytischem Wege zu prüfen, dass es wirklich schwer hält, darunter eine Wahl zu treffen. Die Gründe, welche bei dieser rein technischen Analyse leiten, sind wissenschaftlicher und praktischer Natur. Die wissenschaftlichen betreffen die Schärfe und Sicherheit der Methode, die praktischen die leichte Ausführbarkeit. So viele maassanalytischen Methoden auch angegeben worden sind, und eine wie grosse Vorliebe ich für diese Arbeiten habe, so will ich doch bekennen, dass ich mich Jahre lang nur der Fresenius-Will'schen Gewichtsanalyse bedient habe, und dass ich sie für gewöhnliche Techniker auch jetzt noch für sehr zweckmässig halte. Ich will deshalb hier ausnahmsweise diejenige Modification dieser Operation beschreiben, deren ich mich zu mehr als tausend Analysen bedient habe.

Bekanntlich zersetzt sich das Manganhyperoxyd (MnO_2) mit Oxalsäure ($C_2O_3 + 3$ Aq.) in der Art, dass 1 Atom Oxalsäure aus dem Manganhyperoxyd 1 Atom Sauerstoff aufnimmt und in 2 Atom Kohlensäure sich verwandelt, während das Hyperoxyd in Manganoxydul (MnO) über-

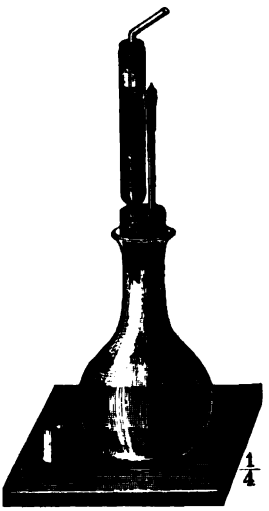
Digitized by Google

geht. Ein Zusatz von Schwefelsäure verhindert, dass sich oxalsaures Manganoxydul bildet, in welchem Falle man nur eine grössere Menge Oxalsäure anwenden müsste, und bewirkt, dass die Zersetzung lebhafter vor sich gehe und sich rascher vollende. Da das Atom des Mangans 27·5 ist, so wiegt 1 Atom Hyperoxyd 27·5 + 16 = 43·5 und diese erzeugen 2 Atom Kohlensäure, welche 44 wiegen. Es ist also ganz nahe das Gewicht der entweichenden Kohlensäure gleich dem des zerstörten Hyperoxydes, und insofern ein scharfes Maass desselben. Als man das Atom des Mangans = 28 annahm, war diese Gleichheit vollständig, indem nun MnO_2 und 2 CO_2 gleich viel, nämlich 44, wogen. Das Verhältniss nahm auch Thomas Thomson an, von dem eigentlich diese Methode herrührt (vergl. Liebig's Annal. der Pharmacie 19, 194). Es kommt deshalb bei der Gewichtsanalyse darauf an, das Gewicht der entweichenden Kohlensäure ganz allein bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke muss das entweichende kohlensaure Gas vollkommen ausgetrocknet werden. Dies geschieht in dem Fresenius-Will'schen Apparat durch Schwefelsäure, welche in dem einen der beiden Gläser enthalten ist. Ich habe jedoch gefunden, dass bei stürmischer Entwickelung und starker Erhitzung der Flüssigkeit oft sichtbare Wasserdämpfe aus dem Apparat entweichen, welche durch das einmalige Durchstreichen durch eine nicht sehr hohe Schicht Säure durchaus nicht entwässert waren.

Wägt man 2·97 g Braunstein ab, so würden diese, wenn sie rein waren, 3·00 g Kohlensäure entwickeln. 300 Centigramm würden also 100 Proc. vorstellen; es sind demnach die Zahl der Centigramme Kohlensäure, durch 3 dividirt, gleich den Procenten an reinem Hyperoxyd. Man stellt sich zweckmässig ein Braunsteingewicht von 2·97 g aus einem Stück Argentanblech dar, um nicht jedesmal sieben Gewichtsstücke auflegen zu müssen.

Fig. 151.



Gewichtsanalyse von Braunstein.

Sobald die erste Portion Braunstein von 2·97 g abgewogen ist, werfe man sie aus dem Schiffchen (Fig. 150) in die Flasche des Apparats Fig. 151, und wäge sogleich eine neue ab, die man zur Wiederholung im Schiffchen selbst lässt oder auf Glanzpapier absetzt. Man gebe dann etwa 30 bis 40 cbcm Wasser in die Flasche und giesse durch die mit Bimssteinstückchen gefüllte Röhre 4 bis 5 cbcm koncentrirte Schwefelsäure, wenn diese bereits mit Schwefelsäure getränkt sind. Es fliesst deshalb eine gleiche Menge Schwefelsäure in die Flasche ab, und die Bimssteinstücke

Digitized by Google

sind vor jeder Operation mit unverdünnter Schwefelsäure getränkt. Will man noch sicherer sein, dass kein feuchtes Gas entweiche, so setzt man auf die Röhre mit den Bimssteinstücken noch eine kleine Röhre mit Chlorkalcium, die auch abwärts gerichtet sein kann, um den Apparat nicht zu hoch zu machen. Wären etwa kohlensaure Erden in dem Braunstein enthalten, so werden diese durch die Schwefelsäure und die durch sie veranlasste Erwärmung zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug dieser Abänderung der Methode, dass sie den Fehler der kohlensauren Erden in jedem Falle und ohne besondere Prüfung beseitigt, während bei der reinen Fresenius-Will'schen Methode nur neutrales oxalsaures Kali oder Natron zum Braunstein kommen, die kohlensauren Erden also gar nicht bemerkt, und wenn sie nicht vorher entfernt werden, als Hyperoxyd in das Resultat eingehen. Man sauge nun die Flasche einmal leicht aus, für den Fall, dass sich Kohlensäure aus Erdsalzen entwickelt hätte. Zu diesem Zwecke ist eine Glasröhre durch den Stopfen angebracht, welche oben mit einem kleinen Stückchen einer vulcanisirten Kautschukröhre endigt, welches Röhrchen selbst mit einem Glasstäbchen oder Holzpflöckchen geschlossen wird. Dieser Schluss ist hermetisch und dem Wachspfropf bei weitem vorzuziehen. Diese Röhre reicht bis dicht über die Flüssigkeit oder auch hinein, wenn man will. Man entfernt den Holzpflock und saugt an der seitlich gebogenen Spitze des Austrocknungsrohrs. Man setzt das Holzpflöckchen wieder auf, und bringt den Apparat auf die Wage. Daneben stellt man ein kleines oben enger werdendes Becherchen von Messingblech oder ein Stück einer Glasröhre, an die man, wenn der Boden geschmolzen ist, auf einem Ziegelsteine einen flachen Boden anstösst. In dieses Becherchen kommt die nöthige Menge krystallisirter Oxalsäure. Da 1 Atom Manganhyperoxyd (= 43·50) gerade 1 Atom krystallisirte Oxalsäure (= 63) zersetzt, so würden die nahezu 3 g Braunstein, wenn sie reines Hyperoxyd wären, 4·34 g Oxalsäure erfordern. Da die meisten Braunsteine nicht weit von 60 Procent Manganhyperoxyd kommen, so wägt man einmal 4 g Oxalsäure ab, schüttet sie in das Becherchen und macht sich eine Marke daran, oder schneidet den Rand, wenn es von Messing ist, so weit ab, dass es von den 4 g Oxalsäure gefüllt wird. Man hat alsdann ein bequemes Maass einer in jedem Falle mehr als genügenden Menge Oxalsäure, worauf es doch ankommt. Dieses mit Oxalsäure gefüllte Becherchen setzt man neben den Apparat (Fig. 151) auf die Wage und tarirt genau ab. Alsdann nimmt man den Apparat herunter, öffnet ihn mit der linken Hand, wirft mit der rechten den Inhalt des Becherchens in die Flasche, verschliesst dieselbe sogleich mit dem Korke und bringt das Becherchen, selbst mit etwaigen Resten Oxalsäure, auf die Wage zurück.

Es beginnt nun sogleich eine lebhafte Gasentwickelung und die schwarze Farbe des Gemenges geht ins Braune über und wird zuletzt rein braun. Am Boden der Flasche sieht man, ob noch unzersetzte Braunsteinkörnchen vorhanden sind. Man erwärmt, wenn die freiwillige Ent-

Digitized by Google

wicklung nachgelassen hat, den Apparat auf einer kleinen Flamme, wodurch sogleich wieder Gasentwicklung eingeleitet wird. Diese Erwärmung ist nicht zu versäumen, da bei der ersten Operation oft 4 bis 6 Proc. Braunstein unzersetzt bleiben. Man setzt die Erwärmung so lange fort, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, was man sehr leicht von einem anfangenden Kochen unterscheiden kann. Damit bei dieser Operation der Kork keine Feuchtigkeit verliere, tränke man ihn vorher mit geschmolzenem gelben Wachs oder mit etwas Talg, was noch nebenbei den Vortheil hat, den Kork gegen die unvermeidliche Berührung mit Schwefelsäure etwas zu schützen. Kautschukstopfen werden von der Säure zwar nicht angegriffen, aber zuletzt ganz hart. Wenn die Zersetzung vollständig stattgefunden hat, was man an der ganz ruhigen Oberfläche der Flüssigkeit und dem rothen Ansehen der Bodenfläche erkennt, so saugt man die Luft aus, indem man vorher den Pfropf entfernt hat. Es wird dadurch die Kohlensäure, die in dem Luftraume enthalten ist, entfernt. Ohne dieses Aussaugen macht man, je nach der Grösse des Apparats, einen Fehler von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. zu wenig. Man lässt nun den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust aufs Genaueste. Die erhaltene Zahl durch 3 dividirt und das Komma um zwei Stellen zur Rechten gerückt, gibt unmittelbar den Procentgehalt an reinem Manganhyperoxyd.

Es ist dies eine sehr einfache und sichere Form der Gewichtsanalyse des Braunsteins. Der Apparat ist sehr leicht und gerade stehend, die Absorption des Wassers durch die in den Bimssteinstücken enthaltene Schwefelsäure, welche vor jedem Versuche in denselben Zustand gesetzt wird, sehr vollständig. Chlorkalciumröhren allein genügen nicht, indem sie bei der Feuchtigkeit des heissen Gases leicht verwässern, und nur mühsam wieder in den früheren Zustand gebracht werden können. Die künstlichen, sehr leichten, aus einem Stück geblasenen Glasapparate haben gar keinen praktischen Werth, weil man zwischen zwei Versuchen die entwässernde Schwefelsäure ausgiessen muss, um das untere Gefäss von dem übrig bleibenden Grand reinigen zu können. Dieses Ausgiessen der Schwefelsäure und Abputzen der Hälse ist eine so unangenehme Arbeit, dass man diese Apparate sehr bald wieder zur Seite legt. Wenn ein Apparat wirklich förderlich soll angewendet werden können, so muss man acht bis zehn Analysen mit demselben hinter einander machen können, ohne an ihm etwas Wesentliches, als das Wechseln der Probe, vornehmen zu müssen, und dies bedingt immer, dass die Entwicklungsflasche leicht von dem übrigen Zubehör getrennt werden könne.

Von den übrigen Gewichtsanalysen ist die von Fuchs vorgeschlagene mit metallischem Kupfer nur bei eisenfreien Braunsteinen anzuwenden, die äusserst selten vorkommen und immer eine Prüfung auf Eisenoxyd voraussetzen.

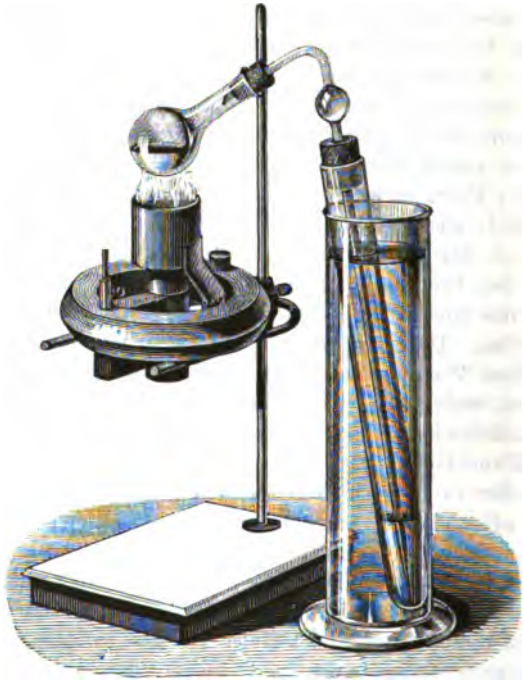
Die eben beschriebene Methode gehört auch noch nicht zu den schärfsten analytischen Operationen. Der Grund davon liegt in dem pulverigen Zustande des Braunsteins, wodurch seine vollständige Aufschliessung von

Digitized by Google

der Feinheit der Vertheilung abhängt, und dann in dem hygroskopischen Zustande grosser Glasflächen, dessen Einfluss nicht zu übersehen ist. Es ist gerade ein Vorzug der Maassanalyse, dass man von einer Menge solcher störender Nebenumstände, wie hygroskopische Feuchtigkeit, Filterasche etc., ganz unabhängig wird.

1) Als maassanalytische Methode zur Braunsteinanalyse kann man jetzt die Austreibung des Chlors durch Salzsäure, Auffangen in Jodkalium und Bestimmung des freien Jods mit zehntel-unterschwefligsaurem Na-

Fig. 152.



Chlordestillation.

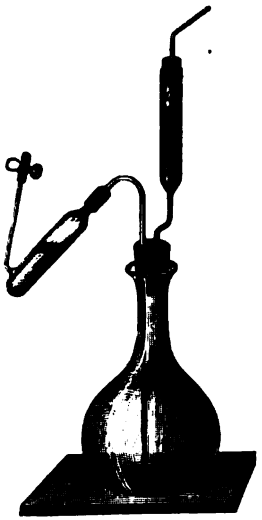
tron als die vorzüglichste empfehlen, wie sie oben (S. 251) beschrieben wurde.

Der richtig getrocknete Braunstein wird zu 0·435 g abgewogen und mit starker Salzsäure in einem kleinen Kölbchen, Fig. 152, destillirt. Man schlägt von einer Jodkaliumlösung, die 33 bis 34 g im Liter enthält, soviele Cubikcentimeter vor, als man Procente Braunstein erwarten kann. Die Destillation ist in wenigen Minuten vollendet, und die Messung mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron sehr scharf und auf einen Tropfen genau endigend. Diese Methode hat noch den Vorzug, dass sie gerade dieselbe Zersetzung veranlasst, die bei dem technischen Gebrauche des

Digitized by Google

Braunsteins stattfindet, nämlich die Destillation mit Salzsäure und Chlorbildung. Alle Braunsteinarten lösen sich in der kochenden Salzsäure vollständig auf, während gewisse harte Sorten der Einwirkung der Oxalsäure in verdünnten Lösungen hartnäckig widerstehen. Alle fremden Körper, die mit dem Braunstein vorkommen können, wie kohlensaure Erden, Eisenoxyd, stören nicht im Geringsten. Das Urmaass in dieser Analyse ist das Jod, dessen Aequivalent zum Chlor sehr genau feststeht.

Fig. 153.



Chlordestillation.

Sherer und Rumpf[1]) fanden im Jahre 1870 bei einer vergleichenden Prüfung der verschiedenen Braunsteinanalysen diese Methode als die sicherste und genaueste, doch nennen sie dieselbe irrthümlich die Bunsen'sche Methode, während Bunsen das Jod mit schwefliger Säure maass. Von Bunsen rührt die Destillation des Chlors her, die beim Braunstein nur wegen des Eisenoxydes nothwendig ist. Die ganze Methode, wie Sherer und Rumpf sie ausgeführt haben, ist schon in der ersten Auflage dieses Werkes II, 209 vom Jahre 1855 genau beschrieben.

Es ist auch dort der nebenstehende Apparat, Fig. 153, angegeben, der vor dem eben beschriebenen noch den Vorzug hat, dass man Luft durch die Destillationsflüssigkeit durchsaugen kann.

Das Destillationsgefäss besteht aus einer etwas weiten Glasröhre, an welche seitlich, nicht weit vom unteren Ende, eine dünne Glasröhre angeblasen ist. Die Probirröhre ist an der Mündung so weit ausgezogen, dass man einen pulverigen Körper eben hineinbringen kann. Da alle Korke an den Stellen, welche das Chlor passirt, zu vermeiden sind, so nimmt man eine Leitungsröhre, welche so weit ist als der Hals des Destillationsgefässes. Beide Enden stossen glatt geschliffen dicht an einander, so dass nur ein schmaler Ring von dem darüber gezogenen Kautschuk von dem Chlor berührt wird. Die Leitungsröhre ist spitz ausgezogen und taucht in die Jodkaliumflüssigkeit. Die auf die Flasche aufgesetzte Glasröhre ist mit Glassplittern gefüllt, durch welche man die Jodkaliumlösung eingiesst. Der Kork an der Verdichtungsflasche ist an der unteren Fläche mit geschmolzenem Paraffin getränkt. Nachdem durch Kochen das Chlor entwickelt ist und die Flüssigkeit in der Leitungsröhre zu steigen beginnt, öffnet man den Quetschhahn an der seitlichen Röhre, nimmt ihn dann ganz weg, und verbindet die Röhre auf dem Kondensationsgefäss mit einem Aspirator, mit welchem man einige Minuten lang Luft durch das Destillationsgefäss durchsaugt, um die letzten Reste von

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 48.

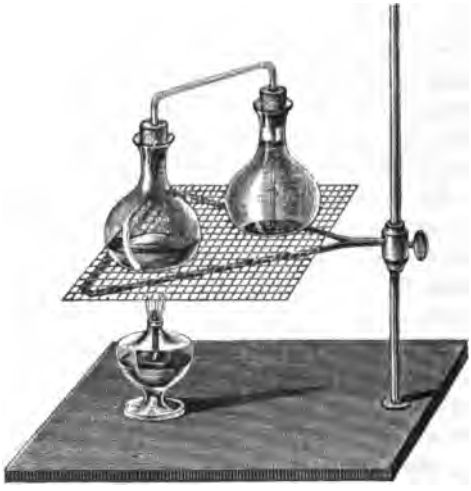
Digitized by Google

Chlor überzuführen. Die Flasche stellt man während der Destillation in kaltes Wasser. Die Gewichtsverhältnisse sind dieselben wie oben. Die Ausmessung geschieht in der Flasche selbst, nachdem man die Glassplitter in die Flasche abgespült hat.

2) Durch Eisenoxydulsalze.

Es ist schon oben unter Chamäleon (S. 195) entwickelt worden, wie Manganhyperoxyd, als Product einer Analyse, zur Bestimmung des Mangans behandelt werde. Hier handelt es sich um natürlichen Braunstein, dessen oxydirende Wirkung lediglich in Betracht kommt, während der Mangangehalt gleichgültig ist. Es wird vorausgesetzt, dass man empirische Chamäleonlösung mit 5·646 *g* übermangansaurem Kali im Liter und richtiges schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak mit $^1/_7$ Eisen als Oxydul in Händen habe. Da 2 Atome des Eisensalzes = 392 im Stande sind, den Sauerstoff von 1 Atom Manganhyperoxyd = 43·5 aufzunehmen, so beträgt das Eisensalz das Neunfache von dem Hyperoxyd $\left(\frac{392}{43{\cdot}5} = 9{\cdot}01\right)$. Wir können also nach einer allgemeinen Kenntniss der Güte des Braunsteins diejenige Menge Eisensalz im Voraus berechnen, welche etwas mehr als hinreichend ist, den Braunstein zu zersetzen. Man wäge nun 1 *g* richtig vorbereitete Braunsteinprobe ab, und bringe sie in die Kochflasche des Apparates, Fig. 154, füge etwa 30 cbcm Wasser und etwas Schwefelsäure hinzu und zuletzt die nöthige Menge Eisensalz. Schätzt man den Braunstein auf 60 Proc., also = 0·60 *g* MnO_2, so würden $9 \times 0{\cdot}60$ oder 5·40 *g* Eisensalz hinreichen. Man nimmt nun die nächst höhere durch 7 theilbare Zahl, also 5·6, oder um ganz sicher zu sein, die folgende 6·3 *g* = 0·9 *g* Fe als Oxydul und notirt die genommene Menge des Eisensalzes. Die zweite Flasche enthält Wasser und dient dazu, die Luft abzuschliessen. Die Einwirkung des Eisensalzes auf das Hyperoxyd wird nun durch eine kleine Flamme unterstützt unter öfterem Umschütteln, damit das Eisensalz sich löse und nicht an den Bo-

Fig. 154.



Braunsteinanalyse.

Digitized by Google

den anbrenne. Zuletzt wird zum gelinden Kochen erhitzt, und eine Zeit lang darin gehalten, bis am Boden keine schwarzen Körnchen mehr sichtbar sind. Man nimmt die Flamme weg, worauf sehr bald das Wasser aus der Vorlage in die Kochflasche zurückstürzt und diese etwas abkühlt. Es ist zweckmässig, einige Stückchen Magnesit vorher in die Kochflasche zu bringen, welche durch Kohlensäureentwicklung die atmosphärische Luft verdrängen. Der Inhalt der Kochflasche ist meistens trüb von Eisenoxyd und Silicaten. Man verdünnt denselben zu 300 cbcm, filtrirt 100 cbcm davon in die dazu bestimmte kleine Flasche ab und misst den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon aus. Dies dreimal genommen gibt den ganzen Rest des nicht oxydirten Oxyduls. Man zieht diese Summe von der ursprünglich angewendeten Menge Eisen ab, und multiplicirt den Rest mit 0·777, wo das Product dann die Procente an Manganhyperoxyd darstellt. Hatte man 6·3 g Eisensalz angewendet, so ist darin $\frac{6 \cdot 3}{7} = 0 \cdot 9$ g Fe als Oxydul enthalten. Die Cubikcentimeter des verbrauchten Chamäleons stellen bekanntlich Centigramme Fe als Oxydul vor, und der Factor 0·777 ist das Verhältniss des Manganhyperoxyds zum Eisen und aus $\frac{MnO_2}{2\,Fe} = \frac{43 \cdot 5}{56} = 0 \cdot 777$ entstanden.

Diese Multiplication kann man entbehren, wenn man den Braunstein im Gewichte von 0·777 g abwägt, wo dann die Centigramme Eisen sogleich die Procente an MnO_2 angeben. Bei alledem bleibt die Analyse eine Restmethode, welche immer einer directen Bestimmung nachzusetzen ist.

3) Durch bestimmte Mengen Oxalsäure und Rückmessen der nicht oxydirten Oxalsäure.

Diese Bestimmung ist ebenfalls als Restanalyse anzusehen. Die Oxalsäure wird, wie schon oben entwickelt wurde, durch Manganhyperoxyd in Kohlensäure verwandelt und der Rest derselben wird durch Chamäleon ebenfalls in Kohlensäure umgesetzt und gemessen. Man könnte Alles auf Oxalsäure beziehen; dann wäre aber die empirische Chamäleonlösung unbequem. Man müsste also im System den Braunstein in Atomgewichte abwiegen (4·35 g oder die Hälfte), normale Oxalsäurelösung mit 63 g im Liter zusetzen und nach geschehener Einwirkung und Filtration von $^1/_3$ der Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ Chamäleon zurückmessen. Da aber die Bestimmung der Oxalsäure langsamer vor sich geht als die des Eisenoxyduls, so hat die Methode keinen Eingang gefunden. Die eigentliche Titersubstanz für alle diese Analysen würde reines Manganhyperoxyd sein. Wenn es möglich wäre chemisch reines wasserleeres Manganhyperoxyd darzustellen, so würde dieser Körper der sicherste Ausgangspunkt der Braunsteinanalyse sein.

Digitized by Google

Allein einen solchen Körper kann man bis jetzt nicht mit Zuverlässigkeit darstellen. Darauf gerichtete Versuche gaben kein genügendes Resultat.

Reines Manganchlorür mit unterchlorigsaurem Natron bis zur Bildung von Uebermangansäure behandelt gibt ein schwarzes Pulver, welches allgemein als Manganhyperoxyd angesehen wird.

1·111 *g* davon bis 120° C. erhitzt, wurden mit 10·5 g Eisendoppelsalz behandelt, und auf den Rest noch so viel Chamäleon verbraucht, dass dieses = 2·564 *g* Eisensalz war. Der Gehalt an MnO_2 ist also nur 10·5 — 2·564 = 7·936 *g* Eisensalz = 79·36 Proc. MnO_2.

Es ist demnach dies Pulver nur ein Hydrat des Hyperoxydes, welches jedoch mit keinem der bekannten stimmt. Es wurde deshalb mit unterchlorigsaurem Natron ein neues Präparat dargestellt. Von diesem wurden 7·81 *g* lufttrocken abgewogen und dann ferner erhitzt. Dies Pulver verlor bei

180° C.	0·116 *g*
240	0·160
300	0·240
Durch ferneres Erhitzen, wozu das Thermometer nicht mehr anzuwenden war	0·260
	0·340
	0·410
	0·460
	0·470
	0·470 = 6·018 Proc. Wasser.

Dies Präparat war also das von Rammelsberg beschriebene drittelgewässerte Manganhyperoxyd ($3\,MnO_2 + HO$), welches 6·9 Procent Wasser enthält.

Demnach bleibt es noch geboten, andere Körper, deren Atomgewicht zu dem des Mangans festgestellt ist, als Ausgangspunkt der Braunsteinanalyse anzuwenden.

Um zu bestimmen, ob ein Hyperoxyd gleiche Mengen freien und gebundenen Sauerstoffs enthält, braucht das Atomgewicht des Metalles eigentlich gar nicht mitzuspielen; dazu gibt es ein Mittel, wobei das Hyperoxyd weder absolut trocken, noch überhaupt gewogen zu werden braucht.

Wenn man ein Hyperoxyd von der Formel RO_2 mit Salzsäure destillirt, so geht 1 Atom Chlor über und 1 Atom bleibt bei dem Metalle zurück.

Man leite das übergehende Chlor in Jodkalium und messe das ausgeschiedene Jod mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron.

Das Phlegma im Kölbchen giesst man in eine Porzellanschale aus, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung

Digitized by Google

und chromsaurem Kali. Beide Mengen Flüssigkeiten müssen einander vollkommen gleich sein. In jedem Falle geben sie genau das Verhältniss des freien und gebundenen Sauerstoffs an.

Schliesslich folge hier mein Verfahren[1]), die einzelnen Oxydationsstufen des Mangans im Braunstein quantitativ zu bestimmen.

Die verschiedenen Braunsteinsorten sind Gemenge von

$$\begin{aligned} &\text{Manganoxyd} \quad . \quad . \quad . \quad Mn_2O_3 = 79{\cdot}00 \\ &\text{und Manganhyperoxyd} \quad . \quad MnO_2 = 43{\cdot}50. \end{aligned}$$

In den oben beschriebenen Methoden der Braunsteinanalyse wird die ganze Menge des freien Sauerstoffs als Manganhyperoxyd berechnet. Aus obigen Zahlen ist einleuchtend, dass 79·14 Theile Manganoxyd genau eben so viel Chlor entwickeln als 43·57 Theile Manganhyperoxyd, dagegen bleiben im Rückstand bei Manganoxyd 2 Atome Chlor zu Manganchlorür verbunden, und bei Manganhyperoxyd nur 1 Atom, und nennen wir dieses Chlor die verlorene Salzsäure, so ist wieder einleuchtend, dass man bei Mn_2O_3 doppelt so viel Salzsäure verliert als bei MnO_2, auf eine gleiche Menge entwickelten und benutzten Chlors. Aus diesem Grunde ist es von Interesse, die Natur des Braunsteins genauer zu kennen.

Man wird die relativen Mengen beider Oxydationsstufen bestimmen können, wenn man einmal den freien Sauerstoff und ein andermal das in dem Braunstein enthaltene Manganoxydul bestimmt. Allein diese Bestimmung ist auf dem gewöhnlichen Wege, wegen der Scheidung von Eisenoxyd, Kalk und der verschiedenen Fällungs-, Auswaschungs- und Glühungsoperationen eine sehr weitläufige. Wir gelangen auf einem leichten Wege zu diesem Ziele, wenn wir zu beiden Bestimmungen dieselbe Methode anwenden können. Wir wählen beispielsweise die gewöhnlich übliche von Fresenius und Will, nach welcher der Verlust an Kohlensäure direct auf der Wage bestimmt wird. Man wäge gleiche Theile desselben Braunsteins ab und bestimme den Kohlensäureverlust bei Hinzufügen von Oxalsäure einmal direct an dem unveränderten Braunstein, und einmal, nachdem die zweite Portion durch lebhaftes Weissglühen in die Oxydationsstufe Mn_3O_4 übergeführt worden ist.

Die aus dem unveränderten Braunsteine entwichene Kohlensäure heisse

$$A,$$

und die aus dem weissgeglühten B.

Die hieraus abzuleitenden Grössen sind:

1. der freie Sauerstoff p,
2. der Manganoxydulgehalt m.

Wenn aus der Wechselwirkung von Oxalsäure und Manganoxyden Kohlensäure entweicht, so beträgt der freie Sauerstoff $^8/_{44}$ oder $^2/_{11}$ des Gewichtes der Kohlensäure. Denn in der Oxalsäure sind bereits 3 Atome

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 382.

Digitized by Google

Sauerstoff vorhanden und das vierte Atom Sauerstoff (8) auf 2 Atome Kohlensäure (44) rührt vom Manganoxyd her.

Es ist demnach der freie Sauerstoff $p = {}^2/_{11}\,A$. (1)

Glüht man jedes höhere Manganoxyd allein oder mit Eisenoxyd, so bleibt die Verbindung Mn_3O_4 übrig. Hier kommen 3 Atome Manganoxydul Mn_3O_3 (106·5) auf 2 Atome Kohlensäure (44), die aus dem vierten Atom Sauerstoff des Oxydoxyduls entstehen. Es ist also

$$44 : 106{\cdot}5 = B : \text{Manganoxydul},$$

woraus

$$\text{Manganoxydul} = B\,\frac{106{\cdot}5}{44} \text{ oder } m = 2{\cdot}4205\,B. \qquad (2)$$

Enthalte nun der zu untersuchende Braunstein x Theile MnO_2 und y Mn_2O_3, so ist die erste Gleichung

$$x + y = m + p. \qquad (I)$$

Das Manganhyperoxyd enthält $\frac{8}{43{\cdot}5} = 0{\cdot}1839$ freien Sauerstoff, also x Hyperoxyd enthalten $0{\cdot}1839\,.\,x$ freien Sauerstoff. Das Oxyd Mn_2O_3 enthält $\frac{8}{79{\cdot}14} = 0{\cdot}101$ freien Sauerstoff, also y $Mn_2O_3 = 0{\cdot}101\,.\,y$ freien Sauerstoff. Die ganze Menge des freien Sauerstoffs ist aber schon oben unter (1) als p bestimmt worden, und es wird die zweite Gleichung

$$0{\cdot}1839\,x + 0{\cdot}101\,y = p. \qquad (II)$$

Stellt man y aus I und II einander gleich, so ist

$$m + p - x = \frac{p - 0{\cdot}1839\,x}{0{\cdot}101},$$

$$0{\cdot}101\,(m + p) - 0{\cdot}101\,x = p - 0{\cdot}1839\,x,$$

$$0{\cdot}0829\,x = p - 0{\cdot}101\,(m + p),$$

$$\text{endlich } x = \frac{p - 0{\cdot}101\,(m + p)}{0{\cdot}0829},$$

und sobald x bestimmt ist, findet sich y aus I $= m + p - x$.

Wir lassen hier eine wirklich ausgeführte Analyse folgen:

Von einem ordinairen Braunstein von der Lahn wurden jedesmal 2 g genau abgewogen und die eine Portion weissgeglüht. Aus der ersten Portion entwichen in dem bekannten Apparate von Fresenius und Will

1·135 g CO_2, also	$A = 1{\cdot}135$	g
und aus dem weissgeglühten	$B = 0{\cdot}430$	„
Daraus ist nun $p = {}^2/_{11}\,.\,1{\cdot}135$ . .	$p = 0{\cdot}2063$	„
und $m = 0{\cdot}430\,.\,2{\cdot}4205$ oder . . .	$m = 1{\cdot}0408$	„
	also $m + p = 1{\cdot}2471$	g

Substituiren wir die Werthe von m und p in die Gleichung für x, so ist

Digitized by Google

$$x = \frac{0{\cdot}2063 - 0{\cdot}101\ (1{\cdot}2471)}{0{\cdot}0829}$$

$$= \frac{0{\cdot}2063 - 0{\cdot}1259}{0{\cdot}0829}$$

$$= \frac{0{\cdot}0804}{0{\cdot}0829} = 0{\cdot}9698\ g\ MnO_2$$

$$\text{und } y = 1{\cdot}2471 - 0{\cdot}9698 = 0{\cdot}2773\ g\ Mn_2O_3,$$

und da beide Mengen in 2 g Braunstein enthalten waren, so berechnet sich der Procentgehalt zu

48·49 Proc. MnO_2,
13·86 „ Mn_2O_3.

Wir hätten nun noch die Uebereinstimmung dieser Resultate mit der gewöhnlichen Analyse nachzuweisen.

Die Kohlensäurebestimmung aus 2 g unveränderten Braunsteins ergab oben 1·135 g CO_2. Nach dem Ansatze 44 : 43·5 = 1·135 : x stellen die 1·135 g CO_2 1·122 g MnO_2 vor, und da diese in 2 g Substanz enthalten waren, so würden sie 56·1 Procent Manganhyperoxyd ergeben, und diese Zahl wäre das gewöhnliche im Braunsteinhandel abgegebene Attest.

Wir fanden aber 48·49 Proc. MnO_2
und 13·86 „ Mn_2O_3.

Nun ist aber der relative Werth des Oxydes Mn_2O_3 und des Hyperoxydes MnO_2 wie deren Atomgewichte 79 : 43·5, und darnach werden die gefundenen

$$13{\cdot}86\ \text{Proc. } Mn_2O_3 = \frac{43{\cdot}5\ .\ 13{\cdot}86}{79} = 7{\cdot}434\ \text{Proc. } MnO_2$$

sein.

Fügen wir diese 7·621 Proc. zu den gefundenen
48·490 Proc., so erhalten wir

im Ganzen 56·111 Proc. MnO_2, für welche wir
direct 56·100 Proc. MnO_2 gefunden hatten,

also mit sehr befriedigender Uebereinstimmung.

Statt der Kohlensäurebestimmungsmethode kann man auch jede gute titrimetrische Methode anwenden: z. B. den Braunstein mit starker Salzsäure kochen und das entwickelte Chlorgas mit Jodkaliumlösung auffangen und mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron bestimmen. Unter Anwendung dieser Methode wäre

1 cbcm Zehntellösung = 0·0008 g freier Sauerstoff,
= 0·01065 g Manganoxydul.

Die Braunsteinanalysen, nach verschiedenen Methoden ausgeführt, geben übereinstimmende Resultate. So wurden 1·111 g eines ordinairen Braunsteins nach S. 591 mit Eisendoppelsalz untersucht und zu 42·71

Digitized by Google

Proc. gefunden, und die weit kleinere Menge von 0·435 *g* mit Salzsäure in Jodkalium destillirt gab 42·77 Proc. MnO_2.

Zwei Proben eines anderen Braunsteins gaben nach **Fresenius** und **Will** 50·274 und 50·372 Proc. und mit Salzsäure und Jodkalium 50·26 Proc. MnO_2.

Gemischte Mangan- und Eisenerze.

1 cbcm zehntel-unterschwefligsaures Natron = 0·01065 *g* MnO oder 0·00825 *g* Mn.

Behufs der Schlackenbildung im Hochofen werden im Eisenhüttenprocess schwache Manganerze, welche zur Chlorbereitung nicht zu gebrauchen sind, zugeschlagen, und es kommt dann nicht auf ihren Sauerstoffgehalt an, sondern nur auf ihren Gehalt an Mangan, und da das Eisenoxyd ebenfalls verwerthet wird, so muss auch eine Bestimmung dieses Körpers erfolgen. Um beide Bestimmungen in einer Analyse vorzunehmen, verfahre man in folgender Weise.

Man pulverisire das Erz fein, trockne es und wäge davon 0·5 *g* ab; dies erhitze man in einem Platintiegel zur hellen Kirschrothglühhitze, wodurch alle Manganoxyde in Mn_3O_4 übergehen. Dieses Pulver destillire man in dem Apparate Fig. 594 oder 595, mit starker Salzsäure und leite das entwickelte Chlorgas in eine verdünnte Jodkaliumlösung. Nachdem beim Aufkochen kein Chlor mehr entweicht, was man an der Farbe des Gases in den Röhren deutlich sieht, zieht man die Entwicklungsröhre sammt dem Kochapparate rasch aus dem Jodkalium heraus und bestimmt das frei gewordene Jod mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron.

Die Flüssigkeit in der Kochflasche enthält das Eisen als Chlorid und dies kann mit Jodkalium in gleicher Weise bestimmt werden, oder mit Zinnchlorür und Jodlösung nach S. 321.

Das Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, gibt auf 3 Atome Manganoxydul nur 1 Atom Sauerstoff ab, und macht also auch nur 1 Atom Chlor resp. Jod frei. Da das unterschwefligsaure Natron auf 1 Atom Sauerstoff gestellt ist, so entspricht jeder Cubikcentimeter der Zehntel-Lösung dem 10000sten Theil von 3 Atomen Manganoxydul oder Manganmetall. 3 MnO ist 106·5, also 1 cbcm $^1/_{10}$ S_2O_2NaO = 0·01065 *g* MnO oder = 0·00825 *g* Mn.

Für das Eisenoxyd entspricht jeder Cubikcentimeter einer Menge von 0·0056 *g* metallischem Eisen.

Digitized by Google

Meteorite.

Die Meteorite bestehen wesentlich aus zweierlei Massen: 1) Silicaten, 2) metallischem Nickeleisen. Meistens sind beide Massen vereinigt, selten ganz getrennt. Es gibt Meteorsteine, welche kein metallisches Eisen enthalten, und umgekehrt Eisenmassen, welche keine Silicate enthalten. Die Mengung beider Massen ist sehr ungleich. Oft sind kleine Massen von Eisen durch den ganzen Stein vertheilt und erscheinen auf dem Schliffe als metallisch glänzende Flächen inmitten der glanzlosen Silicatmasse; ebenso kommen einzelne Nester Olivin mitten in den Eisenmassen vor. Die Bestimmung des Verhältnisses der Eisenmassen zu den Silicaten hat keinen Werth, weil oft in demselben Stücke sichtbar die Vertheilung ganz ungleich ist. Auch kann die Trennung nicht anders als mechanisch, bei kleinen Massen mit dem Magnete geschehen. Da bereits alle Verhältnisse von Eisen von 1 Proc. bis zu 100 Proc. gefunden worden sind, so kann auf diesem Wege nichts Neues mehr entdeckt werden.

Die Silicate sind meist sehr undeutlich zu erkennen, sehr innig gemengt, und eine Bauschanalyse derselben, wie wir sie in Masse besitzen, hat nicht mehr Werth, als wenn man einen Plumpudding oder Häringssalat als Ganzes der Verbrennungsanalyse unterwerfen wollte. Es werden deshalb an die Meteorite meistens nur qualitative Fragen gerichtet.

Untersuchung der Silicate.

Die erste Frage ist die, ob sie organische Körper enthalten, wie solche schon in vier Meteoriten gefunden worden sind. Man zieht das grobe Pulver warm mit Aether, oder absolutem Alkohol, oder Benzol aus, filtrirt, destillirt ab und lässt den Rest auf einem Uhrglase verdampfen. Bleibt ein organischer Stoff übrig, so bestimmt man davon so viel als die kleine Menge erlaubt. Nach genommener Beschreibung prüft man den Schmelzpunkt wenigstens annähernd, die Löslichkeit in Weingeist, Verhalten zu Wasser, Verhalten beim Erhitzen in einer trocknen Glasröhre, ob Verbrennung mit Flamme auf Platinblech eintritt, ob die Flamme leuchtet, ob Geruch ausgestossen wird, ob Kohle zurückbleibt und Aehnliches mehr.

Die zweite Frage ist, ob die Silicate Wasser enthalten. Ein kleiner Theil wird gepulvert, über Chlorkalcium lufttrocken gemacht und dann in einer passenden Vorrichtung zum Glühen erhitzt. Das Wasser muss in einer U-förmigen Röhre sichtbar erscheinen und sein Entweichen durch eine kleine Chlorkalciumröhre verhindert werden. Die Gewichtszunahme beider gibt den Wassergehalt. Blosse Gewichtsabnahme der im Tiegel

Digitized by Google

geglühten Masse ist zu unsicher. Meteorite enthalten, wie der irdische Gneiss und Granit, bis zu $1^1/_2$ Proc. Wasser.

Die dritte Frage ist die, ob die Silicate Kohlensäure enthalten. Diese Thatsache ist noch nicht vollkommen festgestellt. Da sie in jedem Falle sehr wenig beträgt, so muss man mit kleinen Apparaten arbeiten. Die etwa entwickelte Menge Kohlensäure leitet man in eine gemessene Menge Barytwasser, dessen Titer mit Zehntel-Oxalsäure festgestellt ist, und indem man, nach Pettenkofer (S. 138), mit Zehntel-Oxalsäure und Curcumapapier zurückmisst, erhält man das Gewicht der Kohlensäure. Waren noch Reste von Eisenmassen oder von Schwefeleisen in den Silicaten, so enthält das Gas zugleich Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff oder beide, über deren Bestimmung bei den Eisenmassen gesprochen werden wird.

Wenn kein metallisches Eisen vorhanden war, so kann man die mit Salzsäure aufgeschlossene Masse zur weiteren Analyse benutzen. Man dampft Alles in einer Porzellanschale zur Trockenheit ein, um die Kieselerde unlöslich zu machen, nimmt dann in Salzsäure auf und bestimmt im Filtrat der Reihe nach Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Bittererde und Alkalien.

Waren Eisenmassen eingemengt, so hat die Analyse keinen Sinn, weil dann ein Theil Eisen den Silicaten (Olivin), ein anderer Theil den Eisenmassen gehörte. Die amorphe Kieselerde mit den in Salzsäure unlöslichen Stoffen kann nun weiter bearbeitet werden, indem man die Kieselerde mit verdünntem Aetznatron auszieht, niederschlägt, eintrocknet und nach dem Auswaschen und Glühen wägt.

Der Rest von der letzten Ausziehung enthält nun die höheren Silicate und kann wie ein Gemenge von Augit und Feldspath en bloc analysirt werden. Ehe man aber daran geht, hat man noch eine wichtige Frage an ihn zu richten, nämlich wie sich sein specifisches Gewicht vor und nach längerem starken Ausglühen verhält.

Man trocknet bei hoher Temperatur, bestimmt das absolute Gewicht und dann das specifische in der Pyknometerflasche; dann glüht man diese Silicate im Platintiegel entweder im Gasgebläse, oder eingesetzt in Asbestlager in einem hessischen Tiegel und bestimmt nachher das specifische Gewicht. Die Verminderung desselben durch starkes Glühen spricht entschieden für eine Bildung auf nassem Wege. Nach dem Glühen lösen sich die Silicate viel leichter in Flusssäure und können auf diesem Wege analysirt werden. Einen Werth für die Wissenschaft kann diese Analyse nicht haben.

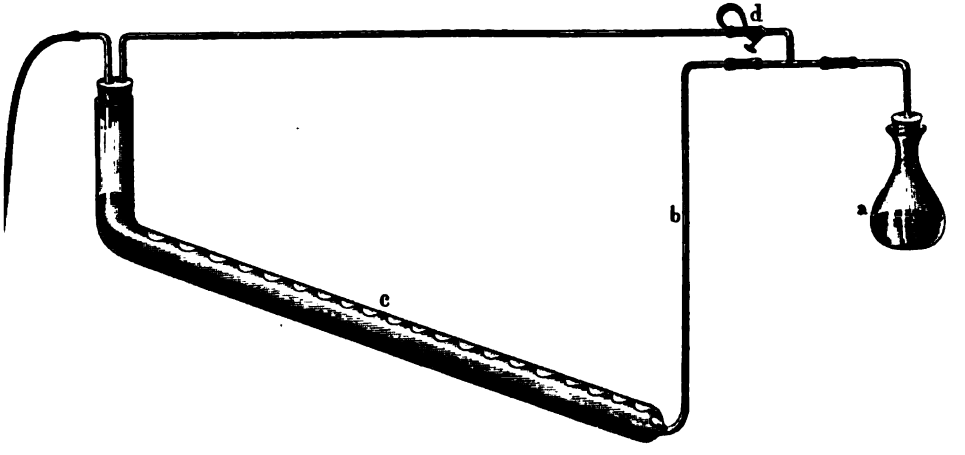
Untersuchung der Meteoreisenmassen.

Wenn keine Silicate darin stecken, so bestehen diese Eisenmassen aus Nickeleisen mit einem Nickelgehalt weniger Procente bis 10 Procent und einer in schwachen Säuren unlöslichen Verbindung, Schreibersit,

Digitized by Google

welche aus Eisen, Nickel und Phosphor besteht. Die Bestimmung der relativen Mengen dieser drei Stoffe hat ebenfalls keinen Werth für die Wissenschaft, da solche schon oft vorgenommen wurde und in einem neuen Falle höchstens andere Zahlen geben würde. Dagegen ist es von geologischer Seite von Wichtigkeit, zu bestimmen, ob das Nickeleisen gebundenen Kohlenstoff enthalte, und da man diese Frage zugleich mit der Analyse der Eisenmassen verbinden kann, so muss diese Untersuchung so eingerichtet werden, dass man eben beide Punkte erledigen kann. Es enthält aber das Meteoreisen häufig eingesprengtes Einfach-Schwefeleisen, sog. Troilit und es kommen in gemengten Massen (Pultusk) Eisenmassen, Einfach-Schwefeleisen und Silicate zugleich vor. Es ist deshalb auch diese Bestimmung mit hereinzuziehen. Um alle diese Aufgaben zu vereinigen, habe ich den folgenden Apparat mit Erfolg angewendet, Fig. 155.

Fig. 155.



Analyse der Meteoreisenmassen.

Man wäge 6 bis 8 g Meteoreisen ab und bringe es in die kleine Kochflasche *a*. Diese wird mit dem obigen Absorptionsapparat verbunden. Derselbe besteht aus der absteigenden Röhre und der schief aufsteigenden, etwa 350 mm langen und aussen 20 mm im Durchmesser und enthält eine Auflösung von Silbersalpeter in Ammoniak. Die Kautschukröhre links wird mit dem Gasometer, Fig. 156, verbunden, nachdem die Flasche rechts ganz mit Wasser gefüllt ist und jene links so hoch steht, dass in beiden das Wasserniveau auf gleicher Höhe steht, was von selbst geschieht, wenn man beide Hähne vorher öffnet. Nachdem Alles vorgerichtet ist, giesst man eine überschüssige Menge reiner Salzsäure in die Flasche *a* und verbindet sie luftdicht mit dem Absorptionsapparat. Durch Erwärmen wird die Auflösung und Entwicklung der Gase eingeleitet. Das Gas steigt in der Röhre *b* abwärts und geht dann in einzelnen Bla-

Digitized by Google

sen durch die Silberröhre *c* in den Gasometer. Aller Schwefelwasserstoff wird auf diesem Wege verschluckt und nur Wasserstoff und andere von Silberlösung nicht absorbirte Gasarten gehen durch, natürlich auch die atmosphärische Luft aus der Entwicklungsflasche. Sobald die Entwicklung beginnt, kann man die Stellung der Flaschen in dem Gasometer wechseln, die linke tief und die rechts hoch stellen. Es wird dadurch der Druck im Entwicklungsapparate vermindert. Nachdem endlich die Gasentwicklung aufhört, was man sowohl am Gasometer als an der Absorptionsröhre deutlich sieht, öffnet man den Quetschhahn *d* an der Verbindungsröhre, zieht die Flamme unter der Flasche *a* weg und lässt er-

Fig. 156.

Gasometer.

kalten. Es füllt sich nun die Entwicklungsflasche mit Luft aus dem Gasometer und die Silberlösung in *c* wird nicht zurück in die Flasche *a* getrieben. Nach dem Erkalten stellt man die Wasserniveaus der beiden Gasometerflaschen gleich und misst das Gas in der einen Flasche an der Scala, die sich an derselben befindet. Der Hahn der zweiten Flasche ist immer geöffnet, oder man hat den Kork ganz weggenommen. Man erhält so das Volum des entwickelten Wasserstoffs in Cubikcentimetern und kann daraus auf das reine Eisen einigermaassen schliessen; da aber auch Nickel in Lösung gegangen ist, so ist dieser Schluss nicht bindend, sondern nur annähernd, insofern die Atomgewichte beider Metalle nicht weit aus einander liegen.

Digitized by Google

Es folgt nun die Prüfung des Gases auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoff, welcher von Silberlösung nicht zurückgehalten wird. Nachdem man den Gasometer abgetrennt, versieht man ihn mit einer Glasröhre, welche in eine Spitze ausgezogen und mit einer Platinspitze, wie an einem Löthrohre, versehen ist und mit einem übergeschobenen Korke in eine weite Flasche eingesetzt werden kann. Diese Flasche füllt man mit kohlensäurefreier Luft, die man durch eine Natronkalkröhre mit einem Blasebalg hineinbläst, dann giesst man Barytwasser hinein, schüttelt um, giesst dieses Barytwasser wieder aus, und eine neue Portion ganz klares Barytwasser hinein. Unterdessen hat man das Wasserstoffgas ausströmen lassen, angezündet, und führt die Verbrennungsröhre mit der Flamme in die Flasche mit Barytwasser. Der auf der Röhre sitzende Stopfen schliesst die Flasche nach aussen ab. Durch die Flamme entsteht immer etwas Druck, aber durch den Verbrauch von Sauerstoff wird er auch wieder gemildert, so dass man die Flamme bis zum Verlöschen ausbrennen lassen kann. Man schliesst den Gasometer ab und lässt erkalten. Bei 12 Meteoreisenmassen, welche ich untersuchte (Toluca, Misteca, Zacatecas, Durango [alle vier in Mexico], Atacama [Südamerika], Bohumiliz [Böhmen], Arva [Ungarn], Agram [Croatien], Braunau [Böhmen], Cap der guten Hoffnung, Bahia [Brasilien], Schwetz [Preussen]), war keine Spur Kohle in dem Gase; das Barytwasser blieb vollkommen klar; das ausströmende Gas war absolut geruchlos. Da nun Toluca Graphit enthält, wie Dr. Krantz gefunden hat, so folgt daraus, dass die Meteoreisenmassen nicht durch Schmelzen ihre Form erhalten haben, sondern nothwendig auf nassem Wege. Ebenso enthält Pultusk Nickeleisen ohne Schwefel neben Einfach-Schwefeleisen, welche beide durch den Magnet getrennt werden können. Doch dies ist in der analytischen Chemie Nebensache, und es zeigt nur, dass die Untersuchung der Meteoreisenmassen auf gebundene Kohle weit wichtiger ist, als eine quantitative Analyse. Aber auch diese kann mit dem Inhalt der Kochflasche *a* vorgenommen werden.

Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, und behält auf dem Filtrum den Schreibersit in kleinen Krystallen und etwaige Reste von Silicaten.

Im Filtrat sind Eisen und Nickel vorhanden, die aus einem Theile der in der 300-cbcm-Flasche aufgefüllten Flüssigkeit bestimmt werden können.

Eisen wird oxydirt, mit essigsaurem oder bernsteinsaurem Natron gefällt, aus dem Filtrat das Nickel mit unterchlorigsaurem Natron als Sesquioxyd niedergeschlagen und bestimmt.

So weit der analytische Antheil. Der geologische

— — ist ein wunderlich Capitel
Und steht in einem andern Buch [1]).

[1]) Friedr. Mohr, Geschichte der Erde. 2. Aufl. 1875. S. 492 u. f.

Digitized by Google

Bitterspath, Ankerit.

Trennung des Mangans und Eisens von Alkalien und Erden.

Die in unregelmässigen Verhältnissen gemischten isomorphen Verbindungen der Kohlensäure mit Kalk, Bittererde, Eisenoxydul und Manganoxydul kommen häufig vor, und verlangen besondere Behandlungsweisen.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht nach Gewicht in einem der oben (S. 515) beschriebenen Apparate. Die Kohlensäure entwickelt sich erst in der Wärme vollständig und es geht deshalb leicht etwas Salzsäure mit über, was durch Verdünnung der Salzsäure und mässiges Erhitzen vermieden werden kann. Ist bloss Kalk und Bittererde vorhanden, so geschieht die Bestimmung in bekannter Weise durch Oxalsäure und phosphorsaures Natron-Ammoniak. Ist aber Eisen und Mangan dabei, so macht man die Kohlensäurebestimmung durch Salzsäure, wie oben, nimmt aber zur Analyse eine neue Portion, welche man in Salpetersäure auflöst, zur Trockenheit abdampft und stark erhitzt. Dabei verwandelt sich das Mangan in Hyperoxyd und das Eisen in Oxyd, auch kann etwas Bittererde ausgeschieden werden. Den Rest kocht man mit salpetersaurem Ammoniak oder mit Salmiak, wodurch Kalk und Bittererde in Lösung gehen und durch das Filtrum abgeschieden werden. Das Filtrat enthält nur Kalk und Bittererde, die in bekannter Weise getrennt werden. Wären zugleich Alkalien vorhanden, was bei obigen Mineralien aber nicht vorkommt, so fällt man den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak, dampft das Filtrat ein, und fällt die Bittererde nach Schaffgotsch mit koncentrirter Lösung von kohlensaurem und reinem Ammoniak. Das Filtrat von der kohlensauren Ammoniak-Bittererde verdampft und geglüht gibt die Alkalien.

Der Niederschlag von Manganhyperoxyd und Eisenoxyd wird ausgewaschen, geglüht und gewogen. Er enthält nun Manganoxydoxydul (Mn_3O_4)[1] und Eisenoxyd. Er wird mit Salzsäure destillirt und das Chlor in Jodkalium aufgefangen und mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron gemessen. Zum Rest setzt man Jodkalium, digerirt verschlossen und lässt erkalten. Man bestimmt das jetzt ausgeschiedene Jod in gleicher Weise und berechnet auf kohlensaures Eisenoxydul, oder man löst heiss in Salzsäure, fällt das Eisenoxyd mit essigsaurem Natron, und im Filtrat das Mangan mit Bromwasser. War zugleich Thonerde vorhanden, so erhält man diese aus dem Gewichtsunterschiede nach Abzug von Mn_3O_4 und Fe_2O_3, oder man scheidet sie durch Aetzkali ab und bestimmt sie aus dem Filtrat durch Kochen mit Salmiak.

---

[1]) Vergl. Liebig's Annal. d. Chem. u. Pharm. 87, 263.

Digitized by Google

Da das Manganoxydoxydul 3 At. Mangan enthält und nur 1 At. freien Sauerstoff, nämlich über das Oxydul, so geschehen die Berechnungen auch auf diese Menge. Mn_3O_4 ist 114·5 und kohlensaures Manganoxydul ist 57·5 und dies dreimal genommen ist 172·5. Es berechnet sich also 1 cbcm $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron zu 0·01145 g Mn_3O_4 und zu 0·0172 g CO_2, MnO; ebenso für Eisen 1 cbcm $^1/_{10}$ S_2O_2, NaO = 0·0080 g Fe_2O_3 und 0·0116 g CO_2, FeO.

Magneteisen in Basalten und ähnlichen Gesteinen.

Die meisten vorhandenen Basaltanalysen sind sogenannte en bloc Analysen, worin die Bestandtheile einzeln aufgeführt werden, ohne Beziehung zu den einzelnen Mineralien. Nachdem es sich durch Untersuchungen als wahrscheinlich herausgestellt hat, dass die Spaltung des Basaltes in Säulen der Kontraction der Masse durch Verwandlung des Spatheisens in Magneteisen zugeschrieben werden müsse, hat die Bestimmung des Magneteisens als solches eine besondere Bedeutung gewonnen. Wenn sich nämlich 3 At. kohlensaures Eisenoxydul in 1 At. Magneteisen umsetzen, so entstehen aus 174 Thln. kohlensauren Eisenoxyduls nur 116 Thle. Magneteisen nach der Gleichung $3\,FeO, CO_2 + O = Fe_3O_4 + 3\,CO_2$. Indem 1 At. Sauerstoff eintritt, treten 3 At. Kohlensäure aus. Die Volumina der Stoffe erhält man durch Division der absoluten Gewichte durch die specifischen. Die 174 Thle. Spatheisen nehmen bei dem specif. Gew. von 3·8 ein Volum von $\frac{174}{3·8} = 45·8$ ein, und die entstehenden 116 Thle. Magneteisen vom specif. Gew. 5·09 nehmen ein Volum von $\frac{116}{5·09} = 22·6$ ein. Es findet demnach eine Kontraction des Spatheisens von 45·8 nach 22·6, also um mehr als die Hälfte des Volums statt. Indem dies in der ganzen Masse gleichmässig geschieht, muss eine Spannung entstehen, die zuletzt, wenn sie grösser als die Kohäsion geworden ist, durch Spaltung in die Säulenform wieder aufgehoben wird. Aus diesem Grunde ist die Bestimmung des Magneteisens von so grosser Wichtigkeit geworden, ausserdem dass er als ein freies Oxyd inmitten saurer Silicate jede vorläufige Schmelzung des Basaltes ausschliesst, so wie auch das freie Magneteisen durch Schmelzung des Basaltes verschwindet. Im natürlichen Basalt lässt sich das Magneteisen durch schwache Säuren ausziehen, wobei sich der Basalt entfärbt, Hohlräume annimmt und in ein trachytisches Gefüge etc. übergeht.

Die Bestimmung des Magneteisens kann im Basalt und anderen Melaphyren nur auf seinen Gehalt an Eisenoxyd gegründet werden, da

Digitized by Google

die meisten Basalte noch ausserdem kohlensaures Eisenoxydul und Olivin enthalten, welche ihren Gehalt an Eisenoxydul jenem des Magneteisens hinzufügen und deshalb seine Bestimmung unnütz machen. Andere Eisenoxydverbindungen können im Basalt nicht vorkommen, so lange noch kohlensaures Eisenoxydul vorhanden ist. Bei der vollständigen Verwitterung geht alles Eisen in Oxydhydrat über und es hört dann die Magneteisenbestimmung auf. In diesem Falle zeigt sich auch der Gehalt an Eisenoxydul sehr gering und nicht genügend, um mit dem gefundenen Oxyd Magneteisen zu bilden, während in den Basalten immer mehr Eisenoxydul vorhanden ist, als dem Oxyde entspricht. Zur Bestimmung des Eisenoxydes im Magneteisen eignen sich zwei Methoden. 1) die Zersetzung desselben in einem verschlossenen Glase mit Jodkalium und Salzsäure und Bestimmung des freien Jods mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron; 2) die Methode von Fresenius-Wallace mit Zinnchlorür und Rückmessung des nicht verbrauchten Zinnchlorürs mit Jodlösung. Beide geben sehr genaue und übereinstimmende Resultate.

Es wurde zu diesem Zwecke octaëdrisches, sehr reines Magneteisen im Achatmörser fein zerrieben und davon 0·200 g mit Jodkalium und Salzsäure in einem Gläschen, aus welchem die Luft vor dem Schliessen mit einem raschen Strom Kohlensäure verdrängt war, digerirt. Es hatte sich alles Magneteisen nach einer Nacht gelöst und Jod in Freiheit gesetzt. Die Flüssigkeit wurde stark mit Wasser verdünnt, mit Stärkelösung versetzt und mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron titrirt. Es wurden davon 17·3 cbcm verbraucht. Wenn das Atomgewicht von $Fe_3O_4 = 116$ ist, so entspricht 1 cbcm Zehntel NaO,S_2O_2 0·0116 g Magneteisen. Obige 17·3 cbcm geben also $17{\cdot}3 \times 0{\cdot}0116 = 0{\cdot}20068$ g Magneteisen statt der angewendeten 0·200 g. Es wurden in gleicher Art 0·400 g Magneteisen in Arbeit genommen und diesmal 34·4 cbcm $^1/_{10}$ NaO,S_2O_2 gebraucht. Diese geben $34{\cdot}4 \times 0{\cdot}0116 = 0{\cdot}39904$ g Magneteisen statt 0·400 g. Diese Methode hat den Vortheil, nur eine Maassflüssigkeit zu haben, die sich bekanntlich gut auf dem Titer hält.

Es wird durch diese Analyse zugleich die Zusammensetzung des Magneteisens bestätigt.

Die Zinnchlorürmethode hat zwei Flüssigkeiten: 1) Zinnchlorür von beliebigem Gehalt und 2) Jodlösung von bekanntem Gehalt. Entweder steht der letzte aus der Bereitung fest, oder wenn er unbekannt oder zweifelhaft ist, wird er vorher festgestellt. Da man bei der Jodstärkereaction gern eine noch verdünntere Flüssigkeit als Zehntelnormal anwendet, so wollen wir annehmen, es wäre eine solche stark verdünnte Jodlösung vorhanden, deren Verhältniss zur Zehntelflüssigkeit festzustellen sei.

Man wäge einen Krystall von chemisch reinem unterschwefligsaurem Natron genau aus, löse ihn in Wasser, setze Stärkelösung hinzu und titrire mit der zu prüfenden Jodlösung auf Blei. Da 24·8 g unter-

Digitized by Google

schwefligsaures Natron 1000 cbcm Zehntelflüssigkeit geben, so berechne man den Krystall nach diesem Ansatz:

$$24{\cdot}8 : 1000 = \text{Krystall} : x.$$

Die wirklich verbrauchten müssen nun mit einer Zahl multiplicirt werden, dass sie genau dieses x geben. Man erhält also diesen Factor, wenn man das obige x oder den Sollverbrauch durch den wirklichen Verbrauch dividirt. Man bemerke diese Zahl auf die Jodlösung selbst und multiplicire damit alle verbrauchten Mengen, um $^1/_{10}$ Jodlösung zu erhalten, die dann unmittelbar nach den Tabellen auf die gesuchten Stoffe ausgerechnet werden können.

Die Zinnchlorürlösung stellt man auf die Jodlösung fest, indem man 1 cbcm Zinnchlorür mit einer feinen Pipette herausnimmt, mit Stärke versetzt und dann mit Jodlösung auf Blau titrirt. Dies Verhältniss wird ebenfalls notirt. Man gebraucht zur Zinnchlorürlösung immer dieselbe Pipette, die man zur Titerstellung genommen, wo es dann gleichgültig ist, ob die Cubikcentimeter dieser Pipette richtig sind oder nicht. Zur Prüfung dieser Methode wurden von demselben Magneteisen etwa 0·200 g abgewogen, mit 2 cbcm Zinnchlorür und Salzsäure versetzt und in einem kleinen Gläschen mit Kautschukventil (Fig. 89, S. 182) bis zur Auflösung des Magneteisens leise gekocht. Die Flasche wird dabei luftleer, und man setzt sie in kaltes Wasser, wo die Flüssigkeit noch lange fortkocht. Nach dem Erkalten wurde die Flasche geöffnet, Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung auf Blau titrirt.

Die wirklichen Zahlen waren folgende: die Jodlösung hatte den Factor 0·403 erhalten, sie war also viel schwächer als Zehntel-Lösung, 1 cbcm Zinnchlorür war = 25 cbcm Jodlösung, und es wurden bei 2 cbcm Zinnlösung 7 cbcm Jodlösung zurückverbraucht.

Die 2 cbcm Zinnchlorür sind = 50 cbcm Jodlösung, davon ab 7 cbcm lassen 43 cbcm Jodlösung; diese mit 0·403 multiplicirt geben 17·329 cbcm $^1/_{10}$ Jodlösung, und diese mit 0·0116 multiplicirt geben 0·2010164 g Magneteisen statt 0·200 g, also auch hier eine sehr grosse Uebereinstimmung.

0·5 g Magneteisen mit 5 cbcm Zinnlösung zersetzt, erforderten noch 18 cbcm Jodlösung. Es waren also von der Zinnlösung 125 — 18 = 107 cbcm Jodlösung entfärbt worden; diese mit 0·403 multiplicirt geben 43·1 cbcm $^1/_{10}$ Jodlösung und diese mit 0·0116 multiplicirt geben 0·49996 g Magneteisen statt 0·5 g.

0·5 g desselben Magneteisens mit Schwefelsäure und Salzsäure aufgeschlossen und mit Chamäleon auf Eisenoxydul gemessen erforderten davon eine Menge, welche dem mit Eisendraht genommenen Titer gemäss eine Eisenmenge von 0·1216 g anzeigten. Diese nach dem Verhältniss von 28 : 36 berechnet geben 0·1563 g Eisenoxydul = 31·26 Proc. Die Formel Fe_3O_4 verlangt 31·03 Proc. Es ist also auch synthetisch die Richtigkeit der Formel bewiesen.

Digitized by Google

Bei Bestimmung des Magneteisens in Basalten hat man darauf zu achten, dass das Steinpulver in der Salzsäure nicht gelatinirt, was sehr leicht geschieht, wenn grössere Mengen Olivin, Nephelin oder anderer von Salzsäure zersetzbarer Silicate vorhanden sind. Um dies zu verhindern, bringt man in die kleine Kochflasche, welche mit einem Krönig'schen Kautschukventil versehen ist, eine den Boden bedeckende Menge von Granaten, die vorher mit Zinnchlorür ausgekocht sind. Nimmt man 2 g feines Basaltpulver, 2 cbcm Zinnchlorür und eine ansehnliche Menge Salzsäure, so sieht man während des Kochens, ob eine genügende Menge Zinnchlorür vorhanden ist, wenn sich keine gelbliche Farbe mehr zeigt. Man treibt durch Kochen alle Luft aus, schüttelt mehreremale den ganzen Inhalt, um die Gallertklumpen zu zertheilen, lässt abkühlen und verfährt wie oben.

Die Resultate fallen bei Basalten nicht so übereinstimmend aus, als bei reinem Magneteisen, weil durch längeres Kochen auch kleine Mengen Augit und Hornblende etwas Eisenoxyd abgeben können. Es ist also zweckmässig, bei einer Reihe von Versuchen gleichviel Salzsäure zu nehmen und annähernd nach der Uhr gleich lange zu kochen.

Zweimal 2 g Basalt vom Siebengebirge, mit 2 cbcm Zinnchlorür und Granaten aufgeschlossen gaben

1) 8·43 Proc. Magneteisen,
2) 8·204 „ „

Basalt von Kammerbühl bei Eger gab

1) 6·09 Proc. Magneteisen,
2) 6·67 „ „

Nehmen wir die zweite Bestimmung als die richtigere an, so enthalten die 6·67 Proc. Fe_3O_4 an Eisenoxydul 2·1032 Proc. vom ganzen Basalt. Eine directe Eisenoxydulbestimmung mit Chamäleon ergab

	4·781 Proc. Fe O,
davon ab obige	2·103 „ „
lassen	2·678 Proc. Fe O

als Bestandtheile von kohlensaurem Eisenoxydul und Olivin. Dieser Ueberschuss des Oxyduls über das Oxyd spricht dafür, dass das Oxyd als Magneteisen vorhanden war. Wäre bei einem Basalt das direct gefundene Eisenoxydul nicht hinreichend, um mit dem durch Zinnchlorür direct gefundenen Eisenoxyd Magneteisen zu bilden, so wäre natürlich auch die Berechnung auf Fe_3O_4 nicht zulässig.

In den Basalten und Grünsteinen kommt nicht selten Schwefelkies und Magnetkies vor. Der letztere zersetzt sich durch Salzsäure in Schwefelwasserstoff und dieser mit Eisenchlorid unter Ausscheiden von Schwefel in Eisenchlorür. Für einen solchen Fall würde die Magneteisenbestimmung unrichtig werden. Es giebt jedoch in diesem Falle kein Mittel, die Bestimmung des einen oder anderen zu bewerkstelligen, weil wir im Basalt nicht selten sechs verschiedene Mineralien haben, welche von Salz-

Digitized by Google

säure gelöst werden, nämlich kohlensaures Eisenoxydul, kohlensauren Kalk, Magnetkies, Olivin, Nephelin und auch etwas Labradorfeldspath, dagegen nur wenige, welche ungeglüht von Salzsäure nicht angegriffen werden, nämlich Oligoklas, Augit oder Hornblende. Eine en bloc Analyse der Basalte oder Grünsteine hat wissenschaftlich gar keinen Werth, weil man das Eisen aus drei bis vier Mineralien, den Kalk aus zwei (kohlensaurem Kalk und Labrador), die Kieselerde und Thonerde aus zwei oder drei Mineralien zusammen erhält. Es müssen deshalb noch Mittel gesucht werden, wenigstens einige dieser sechs bis sieben Bestandtheile annähernd zu bestimmen, da dies für die Geologie des Basaltes von der grössten Bedeutung ist.

Phosphorsaures Eisenoxyd, Raseneisenstein.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure eignet sich am besten die Ausziehung derselben durch kohlensaures Alkali und Fällung mit Magnesiamixtur. Man verfährt in folgender Weise:

Man macht sich ein Geschmelze aus nahezu gleichen Theilen Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron. Dies Gemenge schmilzt ungemein leicht und zwar leichter als jedes der einzelnen Salze. Von diesem bringt man auf der Weingeistflamme etwa 8 bis 10 g im Platintiegel zum Schmelzen und setzt das gepulverte, vorher gut ausgetrocknete Raseneisenerz hinzu, indem man mit einem Platindraht umrührt. Die Masse entwickelt etwas Kohlensäure, jedoch nicht unbequem. Man schmilzt etwa 10 Minuten und lässt erkalten. Die Salzmasse wird in destillirtem Wasser aufgelöst, auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen. Die wasserklare Flüssigkeit wird mit Salzsäure bis zum Aufhören des Brausens versetzt, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur gefällt. Sie giebt ein blendend weisses phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, welches nach dem Glühen gewogen wird.

Wenn sich Kieselerde aufgelöst haben sollte, so dampft man mit Salmiak zur Trockne ein, filtrirt und fällt nun die Phosphorsäure wie oben.

Der Eisengehalt kann in bekannter Weise durch Lösen in Salzsäure mit Jodkalium, oder Zinnchlorür, oder nach der Reduction zu Eisenoxydul mit Chamäleon oder zehntelchromsaurem Kali bestimmt werden. Von allen Methoden, die Phosphorsäure zu bestimmen, kann ich nur diese als ganz zuverlässig empfehlen. Salpetersäure löst das phosphorsaure Eisenoxyd nicht sicher auf, und Salzsäure bringt zuviel Eisenoxyd in Lösung.

5 g Raseneisenstein verloren durch Glühen 0·570 g = 11.4 Proc.; der Rest mit obigem Gemenge geschmolzen, ausgewaschen und geglüht wog 4·366 g.

Digitized by Google

Die abfiltrirte Flüssigkeit mit Magnesiamxitur gefällt gab 0·116 g pyrophosphorsaure Bittererde = 0·07424 g Phosphorsäure; dies ergiebt

Eisenoxyd (und Manganoxyd) . .	87·320 Proc.
Phosphorsäure	1·485 „
Wasser	11·400 „
	100·205 Proc.

Dann auch durch die Molybdänmethode.

Schwefel, Phosphor und Kupfer in Eisenerzen.

Das feingepulverte Erz wird mit dem im vorigen Artikel beschriebenen Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, Chlorkalium und Chlornatrium, dem man jetzt noch $^1/_4$ Salpeter zusetzt, im Platintiegel über der Weingeistlampe, um den Schwefelgehalt des Leuchtgases zu vermeiden, $^1/_4$ Stunde lang eingeschmolzen, in Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure zur Trockne gebracht, um Kieselerde auszuscheiden, dann wieder in Wasser aufgenommen und filtrirt. Da die Beimengungen sehr klein sind, so darf man nicht zu kleine Mengen des Erzes anwenden, sondern etwa 5 bis 10 g und diese zu 500 cbcm verdünnen. Hat man 10 g Erz genommen, so entsprechen 100 cbcm der Verdünnung 2 g des Erzes.

Man nimmt 250 cbcm = 5 g Erz aus der Flasche, übersäuert mit Salzsäure und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Im Filtrat von schwefelsaurem Baryt fällt man das Kupfer kochend mit Schwefelwasserstoff.

Die zweite Hälfte von jenen 500 cbcm fällt man mit Ammoniak und Bittererdemixtur und erhält phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, welches geglüht die Phosphorsäure giebt.

Eisenvitriol mit Kupfervitriol.

Man kann den Gehalt an Eisenoxydul direct durch Chamäleon in bekannter Weise bestimmen, und aus derselben Flüssigkeit, oder besser aus einer neuen gleich schweren Menge das Kupfer mit Zink unter Zusatz von Salzsäure fällen und wägen.

Digitized by Google

Das ausgeschiedene Kupfer kann man auch in Eisenchlorid und Salzsäure lösen und das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmen. Da nun hier der Fall vorliegt, dass beide Körper mit derselben Maassflüssigkeit gemessen werden können, so kann auch die Analyse ohne Wage und Gewichte (S. 61) und mit Titerflüssigkeit von unbekannter Stärke ausgeführt werden.

Wenn zwei Körper von ungleichem Atomgewicht in ganz gleicher Art auf eine gemeinschaftliche Maassflüssigkeit wirken, so wird für gleiche Mengen Substanz derjenige die kleinste Menge der Flüssigkeit verbrauchen, der das grösste Atomgewicht hat, und zwar wird dies genau im Verhältnisse der Atomgewichte sein. Man muss also, wie schon oben (S. 61) auseinander gesetzt wurde, die verbrauchten Mengen der Maassflüssigkeit mit dem Atomgewicht multipliciren. Im vorliegenden Falle wirken aber beide Körper verschieden auf das Chamäleon.

Das Eisenoxydul wird oxydirt, wenn zu 1 Atom Eisenoxydul $^1/_2$ Atom Sauerstoff kommt. 1 Atom Kupfer macht aber aus 1 Atom Eisenchlorid 2 Atome Eisenchlorür frei:

$$Cu + Fe_2Cl_3 = CuCl + 2FeCl.$$

Man gebraucht also für das Kupfer doppelt so viel Chamäleon, als für die äquivalente Menge Eisenoxydul, und deshalb muss in diesem besondern Falle das Chamäleon für das Kupfer mit dem halben Atomgewicht des Kupfervitriols multiplicirt werden.

Ein wirklich ausgeführter Versuch wird dies deutlicher machen.

Es wurden auf einer Wage gleiche Mengen reiner Kupfervitriol und Eisenvitriol abgewogen, ohne dass man das absolute Gewicht kannte. Man weiss nur, dass gleiche Mengen im Spiele sind.

Der Eisenvitriol erforderte 35·5 cbcm eines seiner Stärke nach unbekannten Chamäleons. Der Kupfervitriol wurde mit Schwefelsäure und Zink gefällt, das metallische Kupfer in Eisenchlorid und Salzsäure gelöst und mit demselben Chamäleon gemessen; es wurden 78·8 cbcm davon verbraucht.

Multipliciren wir nun 35·5 mit 139, dem Atomgewicht des krystallisirten Eisenvitriols, so erhalten wir die Zahl

4934·5;

und ferner die 78·8 cbcm mit 62·34, dem halben Atomgewicht des krystallisirten Kupfervitriol, so erhalten wir die Zahl

4912·39.

Die relativen Mengen beider Vitriole sind also

4934·5
und 4912·39,

d. h. gleiche Theile mit Zugutehaltung kleiner unvermeidlicher Beobachtungsfehler.

Digitized by Google

Eisenvitriol, Kupfervitriol und Zinkvitriol.

Man kann das Kupfer mit Zink niederschlagen und wägen, und das Eisen direct mit Chamäleon bestimmen, wo man dann das Zink aus dem Reste erhält. Der Beweis, dass ausser Kupfer und Eisen nur Zink vorhanden sei, wäre etwas umständlich beizubringen.

Anders kann man das Kupfer mit Eisendraht fällen und wägen (nach Kerl), aus dem Filtrate das Eisen durch Oxydation und Kochen mit essigsaurem Natron als Oxyd fällen, und im Filtrat das Zink mit Ammoniak und Schwefelnatrium bestimmen; das Eisen in einer besonderen Menge allein durch Chamäleon.

Auch lassen sich die drei Metalle durch Schwefelwasserstoff trennen. Das Kupfer fällt aus einer schwefelsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer heraus, das Zink aus dem Filtrat nach Zusatz von essigsaurem Natron und viel Essigsäure ebenfalls durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink; das Eisen in dem letzten Filtrate nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs direct mit Chamäleon gemessen, die beiden Schwefelmetalle nach Behandlung mit Eisenchlorid und Salzsäure. Man erhält so drei Zahlen von Chamäleon. Da das Eisen direct nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, die beiden Schwefelmetalle aber jedes 2 At. Eisenoxydul frei macht, die 1 At. Sauerstoff aufnehmen, so muss das Chamäleon des Eisens mit dem doppelten Atomgewicht des Eisenvitriols, die beiden anderen Zahlen mit dem einfachen Atomgewicht der beiden Vitriole multiplicirt werden.

Kupfervitriol und Zinkvitriol mit freier Säure (galvanische Flüssigkeit).

Die freie Säure kann nach Kieffer mit Kupferoxyd-Ammoniak (S. 134) bestimmt werden.

Kupfer und Zink kann man mit Schwefelwasserstoff trennen, das Zink ebenfalls als Schwefelzink fällen, und beide Schwefelmetalle mit schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure in Eisen umsetzen und mit Chamäleon bestimmen. Um das Verhältniss der Metalle zu der freien Säure zu bestimmen, muss hier das Chamäleon einen bestimmten Titer

Digitized by Google

haben; oder man muss das gefällte Schwefelkupfer in Salpetersäure lösen, mit Ammoniak übersättigen und mit Schwefelnatrium beide Metalle bestimmen; oder das Kupfer direct mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron, aus dem Filtrat das Zink mit Schwefelnatrium bestimmen.

Künstliches Schwefeleisen.

Einfach-Schwefeleisen löst sich in Salzsäure zu Eisenchlorür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Ist dem Einfach-Schwefeleisen metallisches Eisen beigemengt, so enthält das entwickelte Gas neben Schwefelwasserstoff reinen Wasserstoff. Ist Doppelt-Schwefeleisen vorhanden, so bleibt dasselbe als schwarzer Rückstand ungelöst zurück. Auf diese Thatsachen gründet sich die maassanalytische Bestimmung der beiden Bestandtheile des Schwefeleisens, und zwar wird das Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, und das Gas durch gemessene Mengen von Jodlösung hindurchgeleitet; der Ueberschuss der Jodlösung wird durch zehntel-unterschwefligsaures Natron bestimmt. Das gebildete Eisenchlorür wird stark verdünnt und kalt mit Chamäleon gemessen.

Das Schwefeleisen (0·5 g) wird im Stahlmörser möglichst zerkleinert und in ein etwas grösseres Proberöhrchen gebracht, welches durch einen Kork mit enger Gasleitungsröhre geschlossen ist. Man giesst eine überschüssige Menge starker Salzsäure hinzu, verstopft augenblicklich und führt die Entwicklungsröhre in das vorbereitete Gemenge von Jodlösung mit etwas Stärkelösung. Sehr zweckmässig kann man sich des auf S. 113 beschriebenen Apparates bedienen. Die Vorlegeflasche enthält etwa zur Hälfte ihres Volums ausgekochtes destillirtes Wasser, 100 cbcm Zehntel-Jodlösung und etwas filtrirte Stärkelösung. Während der Entwicklung des Gases trübt sich die Jodlösung von ausgeschiedenem Schwefel. Sie muss aber immer noch blau bleiben. Sollte sie sich ganz entfärben, so gibt man mit einer Pipette noch 10 cbcm Zehntel-Jodlösung durch die Glassplitterröhre hinzu. Zuletzt wird die Entwicklung durch Kochen befördert, welches durch Dampfbildung zugleich alles Schwefelwasserstoffgas austreibt. Am besten wird die Wirkung des Verfahrens aus einem wirklichen Versuche erhellen.

0·5 g Gahn'sches Schwefeleisen wurde in der beschriebenen Art behandelt. Die Eisenoxydullösung zu 300 cbcm verdünnt und 100 cbcm herausgenommen, erforderten 40·8 cbcm Chamäleon; im Ganzen also 122·4 cbcm. Von dieser Chamäleonlösung wurden 33·8 cbcm verbraucht, um 0·1 g eben gelösten Eisendraht zu oxydiren. Die 122·4 cbcm entsprechen also $\frac{122{\cdot}4 \times 0{\cdot}1}{33{\cdot}8} = 0{\cdot}3621$ g = 72·42 Proc. metallischem Eisen.

Digitized by Google

In die Entwicklungsflasche waren 90·63 cbcm Zehntel-Jodlösung gekommen, und nach geschehener Zersetzung 9·6 cbcm zehntel-unterschwefligsaures Natron verbraucht worden. Der Schwefel ist also durch 81·03 cbcm Zehntel-Jodlösung gemessen; diese geben (mit 0·0016 multiplicirt) 0·129648 g = 25·93 Proc. Schwefel, und wir hätten demnach gefunden:

Schwefel	25·93
Eisen	72·42
	98·35
Fremde Stoffe	1·65
	100

Das vorliegende Schwefeleisen enthält also weit weniger als 1 Atom Schwefel (36·36 Proc.) und freies Eisen, welches auch mit der Thatsache übereinstimmt, dass das entwickelte Gas niemals ganz absorbirt wurde. Ein anderes käufliches Schwefeleisen vom Harz zeigte 27·16 Procent Schwefel und 69·76 Procent Eisen, hatte also ebenfalls einen Ueberschuss von Eisen. Wenn das Schwefeleisen mehr als 1 Atom Schwefel, also eine gewisse Menge Doppelt-Schwefeleisen enthält, so bleibt dasselbe in Säuren ungelöst zurück. Man bestimmt dann den löslichen Theil, wie oben, sondert den ungelösten auf einem Asbestpfropf in einer Glasröhre ab, und bringt nachher den ganzen Asbestpfropf mit seinem Inhalt in Salpetersalzsäure, worin sich der Schwefel zu Schwefelsäure löst und durch Barytsalze bestimmt werden kann, der Eisengehalt aber in gewöhnlicher Weise durch Chamäleon bestimmt wird. Von Interesse ist nur der als Schwefelwasserstoff entwickelte Schwefel.

Schwefel.

Die Bestimmung des Schwefels in festen Schwefelmetallen geschieht am besten durch Ueberführen desselben in Schwefelsäure und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure. Zur Oxydation des Schwefels dient chlorsaures Kali in Verbindung mit kohlensaurem Kali und Natron. Die Oxydation durch Salpeter giebt fast immer um 2 bis 3 Procent zu hohe Resultate, weil die Gegenwart der Salpetersäure in dem unzersetzten Salpeter eine Fällung von salpetersaurem Baryt auf dem schwefelsauren veranlasst. Es wird dadurch mehr Baryt gefällt, als der Schwefelsäure entspricht. Man macht ein Gemenge von 1·5 Theilen reinem kohlensauren Kali, 1 Theil kohlensaurem Natron und

Digitized by Google

2 Thln. chlorsaurem Kali. Mit diesem Gemenge mischt man das sehr fein gepulverte Schwefelmetall in einem Platintiegel und schmelzt bei aufgesetztem Deckel und langsam zunehmender Hitze, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Bedürfniss kann man eine kleine Menge chlorsaures Kali nachwerfen. Der aussen gereinigte Tiegel wird in einer Porcellanschale mit gutem Ausguss mit destillirtem Wasser zusammengebracht und das Salzgemenge durch Erwärmen gelöst, dann filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat enthält schwefelsaures Alkali mit kohlensaurem gemischt. Man übersättigt schwach mit Salzsäure, fällt dann die Schwefelsäure mit bestimmten und überschüssigen Mengen von Normal-Chlorbaryumlösung, dann nach einigem Erwärmen vollends mit kohlensaurem Ammoniak und filtrirt. Der kohlensaure Baryt im Niederschlage wird mit Normal-Salzsäure bestimmt und nach S. 109 berechnet.

Die Schwefelbestimmung gelingt ganz gut, wenn die Aufschliessung gelingt. Dies ist aber nicht immer der Fall. Es mögen hier noch einige specielle Anwendungen Platz finden.

Bleiglanz.

0·5 g Bleiglanz mit 2 g Alkalimischung und 1 g chlorsaurem Kali eingeschmolzen und noch etwas chlorsaures Kali nachgegeben. Das ausgeschiedene Bleioxyd hatte die Farbe der Mennige.

Zum Filtrat 10 cbcm Normal-Chlorbaryumlösung, dann mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt. Der kohlensaure Baryt sättigte

1. 5·5 cbcm Normalsalzsäure,
2. 5·7 „ „

Im ersten Falle entsprechen dem Schwefel $10 - 5{\cdot}5 = 4{\cdot}5$ cbcm Normal-Chlorbaryumlösung. Diese mit 0·016 multiplicirt geben 0·072 g = 14·4 Proc. Schwefel.

Im zweiten Falle kommen $10 - 5{\cdot}7 = 4{\cdot}3$ cbcm Normal-Chlorbaryumlösung zur Anwendung. $4{\cdot}3 \times 0{\cdot}016 = 0{\cdot}0688$ g = 13·76 Proc. Schwefel. Die Formel verlangt 13·88 Proc. Schwefel.

Schwefel in Kiesen und Blenden als Schwefelsäure alkalimetrisch bestimmt.

Diese von Pelouze[1]) für Bestimmung des Schwefels in den zur Schwefelsäurefabrikation verwendeten Kiesen angewandte Methode be-

[1]) Compt. rend. 53, 685; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 249; Dingl. polyt. Journ. 162, 366.

Digitized by Google

ruht auf der Sättigung von Alkali durch die gebildete Schwefelsäure. Schmelzt man das aufs feinste gepulverte Schwefelmetall mit chlorsaurem Kali und einer genau gewogenen Menge wasserleeren kohlensauren Natrons unter Zusatz von Kochsalz, um ein zu lebhaftes Verbrennen zu verhindern, so geht der Schwefel in Schwefelsäure über, welche einen Theil des Natrons sättigt. Das chlorsaure Kali geht in Chlorkalium über, wodurch die Neutralität nicht geändert wird. Es wird dann der Rest des nicht zersetzten kohlensauren Natrons alkalimetrisch zurückgemessen.

Zur Ausführung des Verfahrens wird 1 g des höchst fein zerriebenen Erzes mit 5 g frisch geglühtem und aufs genaueste gewogenem kohlensaurem Natron und annähernd 7 g chlorsaurem Kali und etwa 5 g abgeknistertem Kochsalz in einem Mörser aufs Innigste gemengt und in einem Platintiegel oder schmiedeeisernen Löffel 8 bis 10 Minuten zur dunkeln Rothgluth gebracht. — Nach dem Erkalten kocht man mit Wasser aus und filtrirt in eine 500-cbcm-Flasche, oder man giesst in eine solche ohne Filtration ein und lässt absetzen; dann zieht man 100 cbcm heraus, und misst sie alkalimetrisch mit Lackmus und Normal-Salzsäure. Da die Schwefelsäure 1 Atom Schwefel enthält und auch 1 Atom Schwefelsäure sich mit dem Natron verbindet, so entspricht 1 cbcm Normalsäure $^1/_{1000}$ Atom Schwefel, also 0·016 g Schwefel. Hat man 1·6 g Erz abgewogen, so sind die minder verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure unmittelbar Procente an Schwefel. Wäre die Masse reiner Schwefel gewesen, so würden 1·6 g davon genau 4 g wasserleere Schwefelsäure gegeben haben und diese würden 5·3 g kohlensaures Natron sättigen, die nach dem System in 100 cbcm vorhanden sind.

Da das öftere Ausglühen von kohlensaurem Natron unangenehm ist, so wäge man eine Anzahl Mengen von 5 g ab, wenn man eben das kohlensaure Natron frisch ausgetrocknet hat. Man füllt diese Mengen in Kapseln von schwarzem Glanzpapier mit der Glanzseite nach innen und bewahrt sie in einem weithalsigen Glase, welches mit Glasstopfen und Talg gut verschlossen ist. Es wird dadurch das Wasseranziehen und Zusammenbacken zu einem festen Kuchen vermieden und später beim Gebrauche die Möglichkeit eines Verlustes vermindert.

Bei richtigem Verlaufe der Operation darf der ausgewaschene Rückstand mit Salzsäure behandelt keinen Schwefel absetzen, sondern muss sich bis auf den Quarz lösen. Bei gerösteten Kiesen ist der Zusatz von Kochsalz überflüssig. Das Auskochen der geglühten Masse ist unerlässlich. Das Verhältniss des Kochsalzes kann man nach der Heftigkeit der Einwirkung abändern. Das Kochsalz muss schwefelsäurefrei sein. Man fällt gelöstes Kochsalz mit Barytwasser, lässt an der Luft Kohlensäure anziehen oder leitet Kohlensäure hinein, filtrirt und lässt krystallisiren. Die getrockneten Krystalle werden gestossen, gesiebt und dann stark erhitzt. Die Bestimmung des Schwefels ist auf 1 bis $1^1/_2$ Proc. desselben genau.

Die Methode von Pelouze ist von mehreren Analytikern beanstandet

Digitized by Google

worden, weil sie bei schwachen Erzen sehr ungleiche Resultate gibt. Solche, die Eisenoxyd enthalten, sollen Chlor entwickeln.

Kolb[1]) schlägt folgende Methode vor. Man wägt bei Erzen, welche mehr als 10 Proc. Schwefel enthalten, 5 g, bei schwächeren 10 g im feingepulverten Zustande ab, und mischt innig mit 50 g feingepulverten Kupferoxydes und mit 5 g chemisch reinem und trocknem kohlensauren Natron. Das Gemenge wird in einer Platinschale (oder aus Eisen, Kupfer) über einer Gasflamme offen unter Umrühren erhitzt, ohne die Rothglühhitze zu erreichen. Nach einer Viertelstunde ist die Oxydation des Schwefels beendigt. Man zieht mit heissem Wasser aus, und bestimmt den Rest des kohlensauren Natrons alkalimetrisch mit Normalsalzsäure.

Eisenerze.

Man versteht darunter nur die oxydischen. Diese sind Eisenoxyd (Eisenglanz, Glaskopf, Rotheisenstein), Eisenoxydhydrat (Braun- und Gelbeisenstein, Bohnerz, Raseneisenstein), Oxydoxydul (Magneteisen), kohlensaures Oxydul (Spatheisenstein).

Wenn es sich bloss um den Gehalt an Eisen handelt, so verfährt man mit 1 g des feinen Pulvers nach S. 191, 237 oder 295. Der Eisengehalt wird in den beiden ersten Methoden an der Bürette abgelesen.

Der Spatheisenstein wird als feines Pulver in Schwefelsäure gelöst unter Vertreibung der Luft aus dem Glase, und dann sogleich, oder nach Behandlung mit Zink, das Eisen mit Chamäleon gemessen. Reine Spatheisensteine gaben, mit Zink behandelt, dieselbe Zahl, wie ohne dies.

Es kann noch Mangan, Kalk und Bittererde darin enthalten sein, deren Bestimmung verlangt wird.

Man oxydirt die salzsaure Lösung unter Erwärmung mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure, kocht das Stickoxydgas ab, verdünnt etwas und setzt kohlensaures Natron zu, bis das erste Eisenoxyd gefällt wird, dann essigsaures Natron und fällt das Eisenoxyd durch Kochen. Filtration.

Aus dem Eisenoxyd auf dem Filtrum kann man durch Lösen in Salzsäure und Behandeln mit Zink auch das Eisen bestimmen.

In dem essigsauren Filtrat stumpft man die freie Säure mit reinem

---

[1]) Journ. de Pharm. (4) 10, 401; Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chem. 9, 407; Jahresbericht 1869, 846.

Digitized by Google

oder kohlensaurem Natron ab und fällt das Mangan mit Bromwasser (oder unterchlorigsaurem Natron) in der Wärme, wodurch sich das Hyperoxyd dicht abscheidet und sogleich filtriren lässt. Das durch Filtration geschiedene und ausgewaschene Manganhyperoxydhydrat kann mit Jodkalium und Salzsäure zersetzt und mit unterschwefligsaurem Natron (S. 304) oder mit einer gewogenen Menge Eisendoppelsalz unter Rückmessen mit Chamäleon (S. 195) gemessen werden. Fe × 0·491 = Mn; oder es wird nach dem Glühen als Mn_3O_4 gewogen.

Aus dem Filtrate von Manganoxydhydrat kann man den Kalk durch Oxalsäure fällen und mit Chamäleon bestimmen, aus dem Filtrate vom oxalsauren Kalk die Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak fällen und nach Gewicht bestimmen.

Die Phosphorsäure im Raseneisenstein bestimmt man durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Natron, Filtriren, Versetzen des Filtrats mit Salmiak und Fällen der Phosphorsäure mit Bittererdemixtur. Glühen und wägen. 64 Procent Phosphorsäure. (S. S. 613.)

Chromeisenstein.

Dieses Mineral, welches der Rohstoff zu den im Handel vorkommenden chromsauren Salzen ist, ist Chromoxyd-Eisenoxydul mit veränderlichen Mengen Thonerde und wird meist nur auf seinen Gehalt an Chromoxyd, wohl auch an Eisen geprüft. Zunächst bedarf es einer äusserst feinen Pulverisirung, welche im Achatmörser geschehen muss, ehe man mit der Aufschliessung vorgeht. Diese findet im Platin- oder Silbertiegel statt. Im Platintiegel wendet man kohlensaures Natron, im Silbertiegel Aetzkali oder Natron an. Nach beiden Weisen kann man das Mineral vollständig aufschliessen. Was durch das Aetzkali an chemischer Kraft geleistet wird, kann im Platintiegel durch die höhere Temperatur ersetzt werden. Dabei tritt der Uebelstand ein, dass in der geschmolzenen Masse das specifisch schwere Pulver sich auf den Boden des Tiegels setzt und dadurch der Aufschliessung entgeht. Um dies zu vermeiden, empfiehlt R. Kayser[1]) den sehr fein gepulverten und geschlämmten Chromeisenstein mit der doppelten Menge wasserleeren kohlensauren Natrons und der dreifachen Menge Kalkhydrat zu schmelzen. Die Feuerbeständigkeit des Kalkes verhindert hier das Absetzen des Pulvers. Fleischer lässt das

[1]) Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chem. 15, 187.

Digitized by Google

feine Pulver mit der achtfachen Menge geschmolzenem Borax eine halbe Stunde in Rothgluth stehen. Das Chrom geht als Chromsäure in Lösung. Die Chromsäure wird nach S. 223 am leichtesten durch das Eisendoppelsalz bestimmt. Man übersättigt die filtrirte, verdünnte und erkaltete Lösung des chromsauren Kalis mit Schwefelsäure, und wirft aus einem tarirten und mit Eisendoppelsalz gefüllten Gefässe mit einem Löffelchen kleine Mengen dieses Salzes in die saure chromsaure Lösung, bis die Farbe durch viele Abstufungen von Gelb, Braun und Grünlichbraun in reines Smaragdgrün übergegangen ist. Man bestimmt nun auf der Wage durch zugelegte Gewichte die Menge des verbrauchten Doppelsalzes. Da es aber jedenfalls in einem kleinen Ueberschuss angewendet worden, so bestimmt man diesen durch Chamäleon. Der Eisengehalt des zugesetzten Eisensalzes, weniger dem an der Chamäleonbürette abgelesenen mit 0·91 multiplicirt gibt das Chromoxyd, und mit 0·312 das metallische Chrom.

Das auf dem Filtrum übriggebliebene Eisenoxyd löst man in kochender starker und reiner Salzsäure, indem man das Filtrum auf dem Trichter mit der erhitzten Salzsäure übergiesst, und das Filtrat allenfalls unter Zuziehung eines zweiten Untersetzglases nochmals erwärmt aufgiesst, bis sich Alles auf dem Filtrum gelöst hat, was überhaupt löslich ist. Häufig bleibt etwas unaufgeschlossenes Pulver von Chromeisenstein übrig. Nach der Einäscherung des Filters kann man dieses Pulver rein erhalten, im Achatmörser frisch zerreiben und einer neuen Aufschliessung unterwerfen.

Das abfiltrirte Eisenchlorid nach Aussüssung des Filters wird auf Zink gegossen, zu Chlorür reducirt und dies nach starker Verdünnung mit Chamäleon bestimmt. Wenn man der Schmelze ursprünglich Salpeter oder chlorsaures Kali zugesetzt hat, so können Reste dieser Salze in der ersten Lösung vorhanden sein. Man kann dann nicht unmittelbar auf die Chromsäure losgehen, sondern muss sie erst, nach Abstumpfung des kohlensauren Alkalis durch Salzsäure, mit Chlorbaryum fällen, den ausgewaschenen noch feuchten Niederschlag durch längere Digestion mit Schwefelsäure und Eisendoppelsalz zersetzen, und den Rest des letzteren mit Chamäleon bestimmen.

Kupfererze und Hüttenproducte.

a. Oxydische Erze.

Rothkupfererz, Malachit, phosphorsaures Kupferoxyd.

Sie sind die selteneren und am leichtesten zu bestimmen. Es kommt in der Regel nur auf den Gehalt an Kupfer an. Das abgewogene Erz,

Digitized by Google

2 bis 3 g, wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bei Rothkupfererz unter Zusatz von wenig Salpetersäure filtrirt und mit reinem Zink gefällt. Das ausgeschiedene Kupfer wird, wie weiter unten beschrieben wird, im Wasserstoffgasstrom geglüht und nach dem Erkalten gewogen oder mit schwefelsaurem Eisenoxyd behandelt und mit empirischer Chamäleonlösung gemessen (vergl. S. 201). Die Schwefelsäure hat den Zweck, etwas vorhandenes Blei unlöslich zu machen. Will man das Eisen bestimmen, so hat man in der schwefelsauren Auflösung zuerst zu prüfen, ob es als Oxyd oder Oxydul vorhanden ist. Es kann dann in bekannter Weise titrimetrisch bestimmt werden. Ist das Eisen als Oxyd vorhanden, so muss es mit Salzsäure ausgezogen werden, und kann dann nach Ausfällung des Kupfers durch Zink sogleich mit Chamäleon gemessen werden.

Bei armen Erzen wendet man 10 g Substanz an.

b. Geschwefelte Erze.

1. Das Kupfer metallisch ausgeschieden.

Kupferkies ($Cu_2S + Fe_2S_3$), in Procenten 34·56 Kupfer, 30·54 Eisen, 34·90 Schwefel; Buntkupfererz ($3\,Cu_2S + Fe_2S_3$); Kupferglas (Cu_2S).

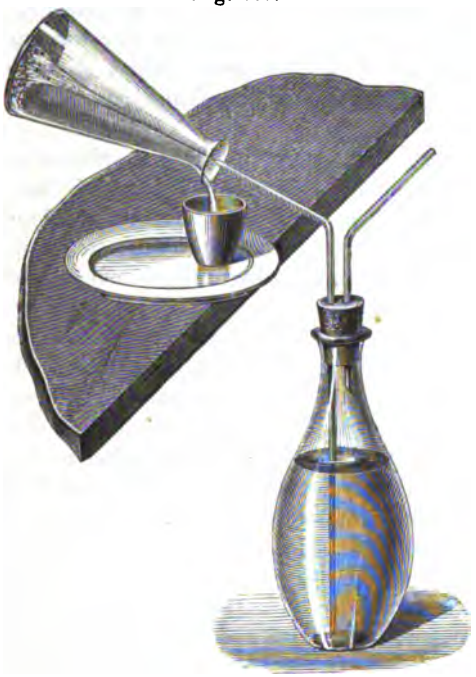
Bestimmung des Kupfers allein.

Das Erz muss sehr fein gepulvert werden, ohne welches man sich die Arbeit des Aufschliessens sehr erschwert. Man bringt 5 g in eine kleine Porzellanschale (100 mm Durchmesser), welche man mit dem abgesprengten Boden eines Kolbens bedeckt, giesst starke Salpetersäure und etwas Schwefelsäure hinzu, lässt eine Zeit lang digeriren, und erhitzt zuletzt bis zur Trockenheit. Es scheidet sich immer Schwefel aus, welcher Reste von Erz einschliesst. Man erhitzt die offene Schale bis zum Abbrennen des Schwefels, wobei zugleich alle Salpetersäure ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten giesst man warmes Wasser und etwas Schwefelsäure zu, erwärmt zum Kochen und giesst vorsichtig auf ein Filtrum, ohne den schweren Rest aus der Schale zu bringen. Was leicht abfliesst, enthält kein Erzpulver. Auf den Rest in der Schale giesst man noch einmal Salpetersäure und Schwefelsäure und verdampft wieder zur Trockne. Es brennt gewöhnlich noch einmal Schwefel ab. War das Erz fein gepulvert, so ist es mit zwei Operationen aufgeschlossen und reiner Quarz bleibt übrig; ohne diese Vorsicht wird man viermal dieselbe Operation wiederholen müssen, was wegen der abnehmenden Menge immer schneller von statten geht. Die aufgeweichte Masse wird auf dasselbe Filtrum gebracht, mit heissem Wasser ausgesüsst und das Kupfer mit reinem Zink gefällt. Die Zinkstängelchen überziehen sich mit einem Schwamme von rosenrothem Kupfer. Man lässt über Nacht stehen, wo dann am folgenden Tage die Flüssigkeit farblos ist und alles Kupfer am Boden liegt. Davon hat man sich durch eine Probe zu überzeugen. Man giesst

Digitized by Google

in eine kleine Porzellanschale etwas Schwefelwasserstoffwasser und gibt dann mit einem Glasstabe einen Tropfen der überstehenden Lösung hinzu. Es darf keine braune Färbung, sondern nur eine weisse Fällung von Schwefelzink entstehen. Tritt das ein, so giesst man die Flüssigkeit klar ab in ein Becherglas, verdünnt mit heissem Wasser und giesst nach dem Umrühren und Absetzen in das Becherglas ab. Zuletzt spritzt man den ganzen Inhalt des Glases, mit Zurücklassung des Zinkstückchens, in einen Platintiegel, welcher auf einem Porzellanteller steht, den man an den Rand des Tisches rückt, Fig. 157. Das Glas hält man mit der Mündung

Fig. 157.



Sammeln des Kupfers im Platintiegel.

schief nach unten über den Tiegel und spritzt nun mit der aufwärts gerichteten Spitze einer besonderen Spritzflasche in das Glas hinein. Alles Kupfer spült sich leicht ab, nur das Zinkstückchen bleibt noch liegen. Man lässt es in die Hand rollen, und spritzt es zwischen den Fingern in den Tiegel ab. Das Wasser wird nun noch einige Male im Tiegel gewechselt, bis es keine Spur von Säure mehr zeigt, dann abgegossen und das Kupfer getrocknet. Am sichersten ist es, das Kupfer in einem Strome Wasserstoffgas auszuglühen. Man bedeckt den Tiegel mit einer Glimmerplatte, welche in der Mitte durchbohrt ist, führt hier die Spitze eines Glasrohrs hindurch, das auf der andern Seite mit dem Wasserstoffgas-

Digitized by Google

apparat in Verbindung steht, lässt nun den Strom durchgehen und erhitzt dann den Tiegel bis zum Glühen. Das zwischen Deckel und Tiegel verbrennende Gas hat immer die grüne Kupferflamme, ohne dass dadurch eine merkbare Verminderung des Kupfers stattfände. Man löscht jetzt die Flamme aus und lässt erkalten, während der Wasserstoffstrom noch schwach fortdauert. Nach dem Erkalten kann man nach Wechsel des Glimmerblattes gegen den eigentlichen Deckel mit der grössten Ruhe auswägen. Das Kupfer bleibt im rosenrothen, zuweilen etwas gelbroth angelaufenen Zustande zurück und dient zugleich als Beleg. Wenn kein Wasserstoffstrom zu Gebote steht, so wäscht man das Kupfer mit Weingeist aus und trocknet dann bei 110° bis 120° C. In jedem Falle müssen zwei hinter einander folgende Wägungen dasselbe Resultat gegeben haben.

Als Wasserstoffentwicklungsapparat dient dieselbe Konstruction, welche, als zur Schwefelwasserstoffbereitung passend, beschrieben werden wird.

Die beschriebene Methode ist in ihren Resultaten ganz zuverlässig und giebt übereinstimmende sehr genaue Zahlen, wie dies mit aufgelöstem und wieder niedergeschlagenem Kupfer bewiesen worden ist.

Wesentlich beschleunigt wird die Fällung des Kupfers durch Anwendung einer Platinschale, eines Platintiegels oder Spatels. Durch diese Kombination entsteht ein galvanisches Element, welches den chemischen Vorgang befördert. Man bringt die Flüssigkeit, welche Kupfer und Eisen enthält, in die Platinschale und legt ein Stängelchen Zink so hinein, dass es auf dem Rande der Schale aufliegt und mit der Spitze den Boden derselben in der Mitte berührt. Es entsteht sogleich um diese Spitze herum ein rother Niederschlag, welcher sich immer weiter ausbreitet und zuletzt den ganzen Boden der Schale mit einer rein rosenrothen, festhaftenden Schicht Kupfer bedeckt. Etwas schwammiges Kupfer setzt sich an das Zinkstäbchen an. Die Prüfung auf vollständige Fällung macht man, wie oben, durch Betupfen weniger Tropfen Schwefelwasserstoffwassers mit einem eben in die Flüssigkeit eingetauchten Glasstäbchen. Wenn keine bräunliche Färbung mehr eintritt, so zieht man das Zinkstäbchen an dem hervorragenden Ende heraus, reibt den anhaftenden Kupferschwamm mit dem Finger ab, spritzt ab, und wäscht nun das Kupfer in der Schale mit heissem destillirten Wasser, zuletzt mit etwas starkem Weingeist vollständig ab, trocknet bei 110° bis 120° C. und wägt, was mit einer Wägung geschieht, da man die Tara der Platinschale gegenüberstellt oder das bekannte Gewicht derselben abzieht.

Das Kupfer wird mit einigen Tropfen Salpetersäure aus der Schale gelöst. Dies ist auch der Grund, warum man keine Schale von Silber gebrauchen kann. Eher liesse sich eine solche aus dünnem Kupferblech anwenden, die natürlich bei jeder Operation eine neue Wägung nothwendig macht. Nach jeder Operation entfernt man alles Kupfer, welches mechanisch abgerieben werden kann. Die Schale wird bei jeder Analyse etwas schwerer, und nach einer Reihe von Operationen lässt sich eine zusammen-

Digitized by Google

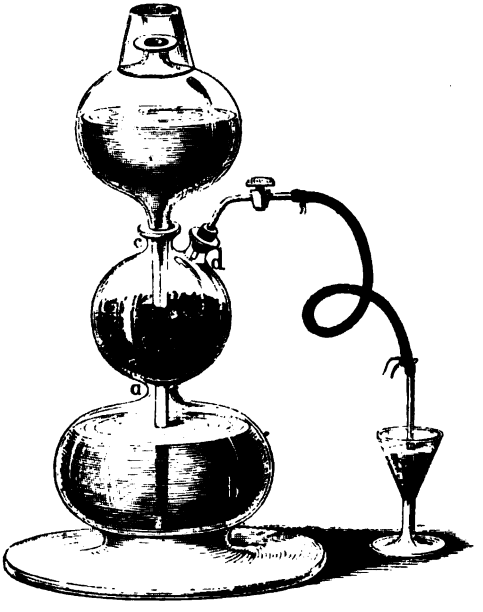
hängende galvanoplastisch gebildete Schale loslösen, wenn man vorher die ursprüngliche Schale mit einer Spur Fett eingerieben hat.

Das Kupfer in der Platinschale lässt sich ebenfalls im Wasserstoffstrom stark erhitzen und dann sicherer wägen.

2. Das Kupfer als Halbschwefelkupfer bestimmt.

Die Aufschliessung und Ausscheidung von Blei, Zinn, Antimon durch Schwefelsäure und Salpetersäure geschieht wie oben. Das heisse Filtrat enthält alles Kupfer und daneben immer Eisen als Oxyd, kann auch noch Zink, Mangan und Erden enthalten. Aus dieser Flüssigkeit wird durch eine Operation das Kupfer allein ausgeschieden, und zwar durch Schwefelwasserstoff. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und lässt einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoffgas hineinströmen, während man zuweilen umschüttelt. Dazu dient am besten ein Apparat, der zu einer Entwicklung beständig bereit ist. Man hat mehrere Formen davon. Der Apparat von Kipp, Fig. 158, ist in den Laboratorien bekannt. Das

Fig. 158.



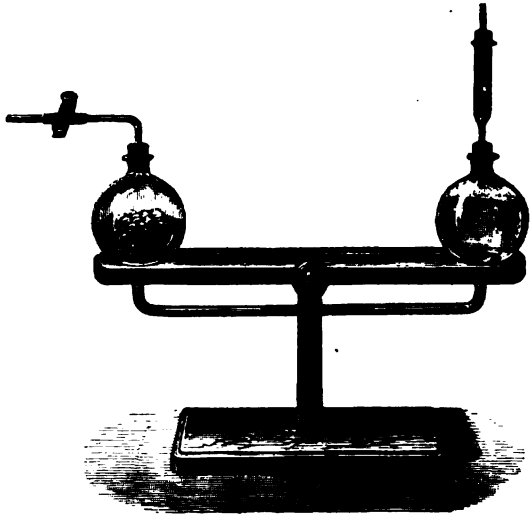
Schwefelwasserstoffentwicklung.

Schwefeleisen befindet sich in der mittleren Kugel, und die Säure ist rohe mit gleichviel Wasser verdünnte Salzsäure. Um die Oxydation des Eisenoxyduls zu verhindern, kann man in die obere Kugel eine dünne Schicht

Digitized by Google

Petroleum giessen. Statt des gezeichneten Stengelglases wählt man eine Kochflasche mit geraden nach oben in die Mündung auslaufenden Wänden. Zu demselben Zwecke dient der Babo'sche Apparat, Fig. 159. Die beiden mit einander in Verbindung stehenden Kugeln ruhen in einem hölzernen Gestelle, welches man durch eine Schraube in jeder beliebigen Stellung befestigen kann. Wenn der Apparat nicht gebraucht wird, so neigt man die Kugel, worin die Säure sich befindet, nach unten, um den Druck aufzuheben.

Fig. 159.



v. Babo's Schwefelwasserstoffapparat.

Den bequemsten Apparat stellt Fig. 160 dar, den man sich aus den überall vorhandenen Flaschen leicht herstellen kann. Während der Ruhe setzt man die Säureflasche herunter. Die Kautschukröhre ist am besten aus schwarzem Stoff genommen. Die beiden Tubuli sind mit Kautschukstopfen versehen, durch welche eine kleine Glasröhre mit etwas erweitertem Rand hindurchgeht. Die Kautschukröhre wird darüber fest mit Kupfer- oder Bleidraht angebunden.

Die Fällung des Schwefelkupfers geht mit einem solchen Apparate sehr rasch vor sich, und der Hauptvortheil besteht darin, dass sich in der Hitze das Schwefelkupfer leicht ballt und absetzt, und dass man durch Halten der Entwicklungsröhre in die obere klare Schicht erkennen kann, ob alles Kupfer gefällt ist. Dies ist geschehen, sobald hier keine braune Färbung mehr eintritt. Die noch heisse Flüssigkeit wird auf ein kleines Filter gebracht, wo sie sehr rasch durchläuft, und das dichte Schwefelkupfer mit heissem Wasser vollkommen ausgewaschen. Das so entstandene Schwefelkupfer hat nicht die Unart des kalt gefällten, sich auf dem

Digitized by Google

Filtrum zu oxydiren, sondern es trocknet ohne Veränderung zu einer blauschwarzen dichten Masse ein.

Das Fällen des Kupfers aus saurer Lösung durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron ist eine ganz schlechte Operation, die einen mit viel Schwefel vermengten, sich nicht absetzenden Niederschlag ergibt.

Es ist nun das Kürzeste, das Schwefelkupfer in einem Strom von Wasserstoff oder Leuchtgas in Halbschwefelkupfer zu verwandeln und als solches zu wägen. Nachdem Niederschlag und Filtrum getrocknet sind,

Fig. 160.

Schwefelwasserstoff.

verbrennt man das Filtrum allein in freier Luft an einer Pincette hangend und lässt die Asche in den Platintiegel fallen, der zur Vorsicht auf einem Porzellanteller steht. Das Filtrum wird so vollständig verbrannt, bis keine Kohle mehr glimmt, dann fügt man das Schwefelkupfer hinzu, bedeckt den Tiegel mit einer durchbohrten Glimmerplatte, durch welche die Gasleitungsröhre mit ihrer Spitze führt, lässt den Gasstrom gehen, und vergrössert dann die Gas- oder Weingeistflamme bis zum Hellrothglühen des Tiegels. Der Wasserstoff verbrennt mit dem verflüchtigten Schwefel an der Spalte zwischen Tiegel und Deckel. Der Kupferniederschlag ist für sich Einfach-Schwefelkupfer, enthält aber von dem immer vorhandenen Eisenoxyd noch einen Ueberschuss an Schwefel. Es ist deshalb Schwefel genug vorhanden, um die kleinen Mengen oxydirten Kupfers vom Filtrum wieder in Schwefelkupfer zu verwandeln. Bei dieser Opera-

Digitized by Google

tion muss die Hitze stark sein, weil sonst noch mehr als $^1/_2$ Atom Schwefel zurückbleibt. Die Berechnung geschieht einfach mit dem Factor: $Cu_2S \times 0{\cdot}798 = 2\ Cu$.

3. Titrimetrisch.

Das mit Salpetersäure und Schwefelsäure, wie oben S. 624, aufgeschlossene Erz zeigt im ersten Filtrat alles Kupfer und viel Eisen. Man fällt das Kupfer durch eine hineingehangene Stange von reinem Zink und bestimmt das ausgeschiedene Kupfer mit schwefelsaurem Eisenoxyd und empirischer Chamäleonlösung nach S. 201. Dies ist entschieden das kürzeste und doch sichere Verfahren, welches den nicht zu unterschätzenden Vorzug hat, dass es nicht nöthigt, das Eisenoxyd vorher abzuscheiden, wie die Methoden der Kupferbestimmung durch Schwefelnatrium, Cyankalium (S. 438). Will man auch das Eisen bestimmen, so ist das gelöste in der vom Kupfer abgegossenen Flüssigkeit als Oxydul enthalten und kann unmittelbar mit empirischer Chamäleonlösung gemessen werden. Der Rest auf dem Filtrum muss mit Salzsäure ausgezogen, mit Zink reducirt und besonders gemessen werden. Schwefelsäure löst Eisenoxyd nicht so leicht und vollständig als Salzsäure. Hat man, bei Abwesenheit von Blei, die erste zur Trockne eingedampfte Masse in Salzsäure aufgenommen, so ist alles Eisen im Filtrat vom metallischen Kupfer enthalten. Die Bestimmung des Kupfers durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron (S. 288) kann nicht empfohlen werden.

Neben der Aufschliessung auf nassem Wege, die oben beschrieben wurde, ist auch die auf trockenem Wege empfohlen worden. Ein passendes Salzgemenge ist von E. Fleischer angegeben worden. Es besteht aus 5 Theilen chlorsaurem Kali, 4 Theilen trocknem kohlensauren Natron und 3 Theilen Kochsalz. Das aufs feinste zerriebene Erzpulver wird mit 12 Theilen dieses Gemenges gemischt und in einem Platintiegel eingeschmolzen. Die Masse steigt anfänglich etwas auf, weshalb der Platintiegel geräumig sein muss, allmälig aber sinkt sie nieder und bildet eine ruhig fliessende rothglühende Schmelze. Nach dem Erkalten wird der Platintiegel in einer Porzellanschale mit Wasser ausgewaschen, abgespritzt, die schwarze Flüssigkeit auf ein Filtrum gebracht und mit warmem Wasser ausgewaschen. Der Inhalt des Filters wird in die Schale zurückgespritzt und mit Schwefelsäure gekocht. Das oxydirte Kupfer löst sich vollständig, dagegen bleibt viel Eisenoxyd ungelöst. Aus dem Filtrat fällt man das Kupfer mit Zink und bestimmt es, wie oben S. 201, mit schwefelsaurem Eisenoxyd und Chamäleon. Löst man das Eisenoxyd in kochender Salzsäure, so zeigt sich, ob alles Schwefelkupfer oxydirt worden ist. Wenn das nicht der Fall ist, so ist eine Wiederholung der Schmelzung viel umständlicher als bei der nassen Aufschliessung, wo man nur frische Säure aufzugeben hat. Um das zu vermeiden, muss das Erz so sehr fein zerrieben sein. Die Bestimmung des Schwefels geschieht bei dieser Auf-

Digitized by Google

schliessung sehr leicht, da derselbe als Schwefelsäure im ersten Filtrat enthalten ist, und nach Ansäuerung mit Chlorbaryum gefällt werden kann. Löst man das ausgewaschene schwarze Pulver in Salzsäure statt Schwefelsäure, so kann man auch das Eisen in der vom metallischen Kupfer abgegossenen Flüssigkeit durch Chamäleon bestimmen.

4. Gemischte Methode.

Die Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirection hatte speciell für eine Untersuchungsmethode ihrer schwachen Kupfererze einen Preis ausgeschrieben und denselben in erster Linie dem Verfahren des Herrn Dr. Steinbeck zuerkannt.

Dasselbe besteht darin, dass 5 g gepulverter Schiefer mit 40 bis 50 cbcm roher Salzsäure von 1·16 specifischem Gewicht in einem Stehkolben übergossen werden, wobei die kohlensauren Erden zersetzt werden und Kohlensäure mit etwas Schwefelwasserstoff entweicht. Alsdann werden 6 cbcm Salpetersäure zugesetzt, welche aus gleichen Volumen Wasser und Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewicht bereitet ist, das Ganze $^1/_2$ Stunde lang auf dem Sandbade bei gelinder Wärme digerirt und zuletzt 10 bis 15 Minuten lebhaft gekocht, wonach alles Kupfer mit den anderen vorhandenen Metallen Eisen, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan sich in Lösung befindet. Es wird nun in ein etwa 400 cbcm fassendes Becherglas filtrirt, und das Kupfer durch ein Zinkstäbchen von $^1/_2$ Loth (8 g) und einen hineingelegten Platinblechstreifen niedergeschlagen. Das Platin muss das Zink in der Lösung berühren. Die vollständige Fällung wird durch Schwefelwasserstoffwasser ermittelt. Das Kupfer ist theils als Schwamm ausgeschieden, theils haftet es am Platinstreifen. Es muss nun alle Flüssigkeit durch Wasser weggewaschen werden, wobei die Möglichkeit, kleine Mengen schwimmenden Kupfers wegzuspülen, eben so gut vorhanden ist, als bei anderen Fällungsmethoden. Das gefällte Kupfer wird nun wieder in 8 cbcm obiger Salpetersäure durch gelindes Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 10 cbcm Ammoniak (aus 2 Volumen Wasser und 1 Volum Ammoniak von 0·93 specifischem Gewicht) versetzt, in ammoniakalische Lösung gebracht, und dann aus dieser durch Cyankaliumlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe das Kupfer titrirt. Der Werth der Cyankaliumlösung wird auf eine ziemlich gleich starke Kupferlösung von bekanntem Gehalt gestellt.

Ueber diese Methode lässt sich von analytischer Seite Folgendes bemerken.

Da die Aufschliessung des Kupfererzes durch Salzsäure und Salpetersäure geschieht, so geht das Blei als Chlorid in Lösung, und da dieses mit dem Kupfer durch Zink gefällt wird, so wurde die zweite Auflösung des Kupfers nothwendig. Wenn man dagegen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, oder mit Salzsäure, Salpetersäure und Ueberschuss von Schwefelsäure aufschliesst, in einer Porzellanschale bis zur Trockenheit

Digitized by Google

eindampft, dann heiss filtrirt, so ist weder eine Spur Salzsäure, noch Salpetersäure mehr vorhanden, und nur Kupfer und Eisen lösen sich ohne eine Spur Blei. Fällt man nun aus dieser Lösung in einer Platinschale durch Zink das Kupfer, so bedarf es nur einer einfachen Wägung, um das Kupfer auf 1 Milligramm richtig zu haben. Die hierbei stattfindende Auswaschung des Kupfers ist in beiden Fällen ganz gleich. Es fragt sich nun, ob das Wägen der getrockneten Platinschale nicht kürzer und sicherer ist, als die Wiederauflösung und Austitrirung des Kupfers und die dazu nöthige Titerstellung des Cyankaliums, die allerdings nicht für jede Analyse besonders stattfindet, aber doch öfter, wenn nicht täglich gearbeitet wird. Die Wägung des Kupfers in der Schale von bekanntem Gewicht ist eine absolut sichere Operation, die gar keine Berechnung nach sich zieht, weil sie den gesuchten Körper unmittelbar als solchen ganz rein gibt. Einen möglichen Verlust von abgeschwemmtem Kupfer vermeidet man in der Art, dass man das Spülwasser in einem Becherglase sammelt, nochmals absetzen lässt, abgiesst und den kleinen gesammelten Rest Kupfer wieder in die Schale bringt, und dort noch einige Male mit destillirtem Wasser, zuletzt mit Weingeist ausschwenkt. Die ganze Reihe der in der Steinbeck'schen Methode folgenden Operationen ist nur dadurch veranlasst, dass das Blei nicht ausgeschieden war, was mit Schwefelsäure sehr leicht geschehen konnte. In freier Schwefelsäure ist schwefelsaures Bleioxyd so gut wie unlöslich, und es liegt auch kein Grund vor, warum man die Schwefelsäure zu vermeiden hätte. Selbst wenn man einer bleihaltigen Flüssigkeit eine ansehnliche Menge Glaubersalz zusetzt, scheidet sich das Blei so vollständig aus, dass nun im Filtrat Schwefelwasserstoff kaum mehr eine Färbung hervorbringt, wenigstens nicht stärker als in einer Lösung von schwefelsaurem Bleioxyd allein. Es liegt nun gar kein Grund vor, warum das Blei nicht auf diese Weise ausgeschieden werden soll, da der Zusatz von Glaubersalz nachher die galvanische Zersetzung befördert.

Was nun die Wahl des Cyankaliums betrifft, um damit das Kupfer zu messen, so ist darüber nur eine Meinung, dass sie leicht zu Fehlern Veranlassung gebe. Steinbeck sucht nun diese durch Einhaltung möglichst gleichmässiger Verhältnisse in Koncentration und Temperatur zu vermeiden, und kann auch einigermaassen diesen Zweck erreichen. Es kann jedoch eine Methode niemals empfehlen, dass man unter Einhaltung gleicher Umstände eine Anzahl nahe übereinstimmender Resultate erhält, sondern die Methode ist um so sicherer, je mehr sie von diesen Bedingungen abzusehen erlaubt; vor Allem aber gilt die Frage, ob sie überhaupt nothwendig ist. Schon Fleitmann hatte empfohlen, das metallisch gefällte Kupfer in Eisenchlorid, besser schwefelsaurem Eisenoxyd, zu lösen und dann mit Chamäleon zu messen. Diese Bestimmung war in jedem Falle eben so gut und besser als jene mit Cyankalium. Die Operation ist kürzer und leichter auszuführen, als die Wägung nach Glühen im Wasserstoffstrom.

Digitized by Google

Eine zweite von der Berg- und Hüttengesellschaft anerkannte Methode der Kupferbestimmung ist die galvanische von Luckow, welche manches Eigenthümliche hat, sich aber wegen der dabei nöthigen kleinen Volta'schen Batterie zum hüttenmännischen Gebrauch nur bei täglichem Bedarf eignet.

Die Erze werden erst geröstet, was aber nur bei den bituminösen einen Zweck hat, im Allgemeinen aber überflüssig ist. Die anzuwendenden Mengen, welche kleiner genommen werden, von 3 bis 1 g herab, werden in einem Becherglase von 5 bis 6 cm Höhe und 4 cm Weite mit 2 bis 3 cbcm Salpetersäure und 10 bis 15 Tropfen reiner koncentrirter Schwefelsäure im Sandbade erst bedeckt, dann offen erhitzt, bis alle Schwefelsäure verdampft ist. Ein Zusatz von etwas Salzsäure soll das Eindampfen befördern und das Spritzen verhindern. Diese Aufschliessungsmethode genügt nur bei den armen Mansfelder Erzen, worin das Schwefelkupfer schon in sehr vertheiltem Zustande vorhanden ist, aber nicht bei reichen Kupferkiesen.

Es wird nun das Deckelglas mit etwas verdünnter Salpetersäure abgespritzt, dann das Glas bis zur Hälfte mit verdünnter Salpetersäure angefüllt, und nun, ohne Filtration, eine flache Drahtspirale aus etwas kräftigem Platindraht auf den am Boden liegenden Erzkuchen gebracht, und diese Spirale mit dem Wasserstoffpol einer kleinen Volta'schen Becherbatterie von 4 bis 6 Elementen in Verbindung gesetzt. Das Kupfer scheidet sich nun in fester Gestalt auf die Platinspirale aus, wird mit dieser herausgezogen, abgespritzt, getrocknet und gewogen. Der zweite oder Sauerstoffpol der Kette endigt in einen hohlen Cylinder aus dünnem Platinblech und schwebt 3 mm über der Platinspirale. So lange der Strom dauert, hindert die Gegenwart der Salpetersäure nicht die Ausfällung des Kupfers, sobald er aber unterbrochen wird, beginnt die Wiederauflösung des Kupfers. Man hebt also die Platinspirale sammt dem Platincylinder zugleich aus, ehe die Kette geöffnet ist, und taucht die Spirale sogleich in reines Wasser. Der Bleigehalt scheidet sich als Hyperoxyd an dem Sauerstoffpol, dem Platincylinder, ab.

Was an dieser Methode das grosse Lob der Wohlfeilheit und Kürze verdient, welches ihr die Direction ertheilt, ist nicht einzusehen. Das Ersparen der Filtration ist ohne allen Werth, denn mit gutem Papier ist dieselbe in 10 bis 12 Minuten nebst Auswaschen mit heissem Wasser vollendet, und hat dann den Vortheil, dass kein Theil des etwa ungelösten Kupfers unbemerkt in den Erzschlamm fallen könne. Die Gegenwart der Salpetersäure befördert auch nicht die Abscheidung des Kupfers, sondern man kann höchstens sagen, dass sie dieselbe nicht aufhält. In der sauren schwefelsauren Lösung geht die Ausfällung wenigstens eben so rasch vor sich, und beim Oeffnen des Stromes findet keine Wiederauflösung statt. Die Abscheidung des Bleies an dem Sauerstoffpol hat keinen Werth, weil das Blei vor der Filtration durch Glaubersalz abgeschieden sein kann, und auch nach Luckow's Methode abgeschieden sein würde, wenn er nicht

Digitized by Google

überflüssiger Weise noch Salzsäure zugesetzt hätte. In der Volta'schen Kette löst sich wenigstens sechs- bis achtmal so viel Zink auf, als wenn man die Fällung in einer Platinschale mit einer Zinkstange bewirkt hätte, den entsprechenden Kupfervitriol gar nicht zu rechnen, und an Kosten des Apparates kann auch nichts erspart sein, wenn man den Platincylinder und die Spirale, nebst der ganzen Batterie gegen eine dünne Platinschale von 24 bis 25 g an Gewicht stellt. Dass an Zeit nichts gespart wird, geht aus dem Berichte der Hüttendirection in Fresenius' Zeitschrift Bd. 8, S. 1 hervor, wo nach Seite 11 die erste Abscheidung des Kupfers in Steinbeck's Methode mit einem Platinblech $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden dauert, während nach Luckow's Methode (S. 30) 5 bis 6 Stunden nothwendig sind und 8 Stunden der Sicherheit wegen verwendet werden.

Es ist also ersichtlich, dass die Direction in der Auswahl der Methoden und Beurtheilung des Werthes derselben nicht ganz das Richtige getroffen hat, und dass der Vorzug, den sie dieser Methode gegeben hat, noch keinen Vorzug begründet.

Zinkerze.

Die in Betracht kommenden Zinkerze sind:

1) Galmei, ein Gemenge von kohlensaurem Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kieselerde, Thonerde etc.
2) Die Zinkblende, im reinsten Falle Schwefelzink, sonst immer Gemenge dieses mit Schwefeleisen, Schwefelkadmium und als Schalenblende in schichtweiser sichtbarer Abwechslung mit Bleiglanz, Kupferkies.
3) Geröstete Blende, von der Schwefelsäurefabrikation aus Blende erhalten, rothbraunes Pulver.
4) Kieselzinkerz, wasserhaltiges als Kieselgalmei, wasserleeres als Willemit.

Eine fast niemals fehlende Verunreinigung der Zinkerze ist das Eisen, welches sich als Oxyd, aber nicht als Oxydul von dem Zinke trennen lässt. Es muss deshalb immer auf Oxydation des Eisens zu Oxyd bei der Aufschliessung Rücksicht genommen werden. Am vollständigsten werden die oxydischen Zinkerze durch längeres Erhitzen mit mässig starker Salzsäure gelöst. Alle Zinkverbindungen kommen in Lösung und auch der grösste Theil des Eisens, dessen Oxydation man durch einige Körnchen chlorsaures Kali und Prüfung mit Kaliumeisencyanid sicher gestellt hat.

Digitized by Google

Glüht man die oxydischen Erze vorher, so lösen sich die Zinkverbindungen in schwacher Salpetersäure, aber nur ein Theil des Eisenoxyds, was vortheilhaft ist. Eben so lassen sich die Zinkerze in einer nur wenig verdünnten Schwefelsäure durch Eindampfen bis zur Trockne aufschliessen, wodurch sämmtliche Kieselerde unlöslich wird. Es geht dann alles Eisenoxyd in Lösung über.

Die Zinkblende wird wegen ihrer grossen Kohäsion von Salzsäure allein nicht vollständig oder erst nach sehr langem Kochen gelöst, man muss also mit etwas chlorsaurem Kali oder Salpetersäure gegen Ende zu Hülfe kommen. Kieselsaures Zinkerz, Willemit, wird einige Male mit Salzsäure zur Trockne abgedampft, dann wieder gelöst.

Zur Abscheidung des Eisenoxyds werden vorzugsweise zwei Methoden angewendet:

1) Durch Ammoniak.

2) Durch Kochen mit essigsaurem Natron.

Die erste Methode der Fällung des Eisenoxyds mit Ammoniak und Lösung des Zinkoxyds in einem Ueberschusse desselben ist die am meisten beliebte, aber nicht ganz genaue, denn es bleibt bei dem Eisenoxyde eine gewisse Menge Zinkoxyd zurück, welches durch keinen Ueberschuss von Ammoniak ausgezogen werden kann. Diese verloren gehende Zinkmenge ist wandelbar und von der Menge des Eisenoxydes abhängig. Man kann einen Theil derselben, aber nicht Alles wieder in Lösung bringen, wenn man das Eisenoxyd noch einmal in Salzsäure löst und wiederum heiss mit Ammoniak fällt. Diese zweite Operation wird gewöhnlich als zu umständlich angesehen und vermieden. Die zwei Fällungen mit Ammoniak verlangen weniger Mühe und Zeitaufwand, als die einmalige aus essigsaurer Lösung, weil bei dieser die Filtration sehr langsam geht, und gegen Ende gewöhnlich noch einmal Eisenoxyd durch das Filtrum geht. Wer mit einer Fällung zufrieden ist, muss sich die daraus hervorgehende Unrichtigkeit der Analyse selbst beimessen. Was nach der zweiten Fällung von Zinkoxyd noch im Eisenoxyd zurückbleibt, ist praktisch unerheblich. Es soll diese Fällung aber immer in sehr verdünnter Flüssigkeit und unter Erwärmung geschehen, damit sich keine Klumpen von Eisenoxyd bilden; auch ist ein vorheriger Zusatz von Salmiak sehr nützlich, weil er die Fällung des Zinkoxydes verhindert.

Die zweite Ausscheidung des Eisenoxydes geschieht durch essigsaures Natron. Man stumpft die freie Salzsäure mit verdünntem ätzenden oder kohlensaurem Natron so weit ab, dass sich einige Eisenoxydflocken nach längerer Digestion nicht mehr lösen. Blaues Lackmuspapier muss immer freie Säure erzeugen, auch muss die gelbe oder rothbraune Färbung der Flüssigkeit anzeigen, dass noch Eisenoxyd gelöst ist. Man fügt nun essigsaures Natron in Krystallen zu, verdünnt ansehnlich und bringt das Ganze zum Kochen. Es scheidet sich hierbei alles Eisenoxyd ab, welches nach einigem Kochen dichter wird und eine klare farblose Flüssigkeit durch Absetzen sichtbar macht. Doch soll das Kochen nicht längere Zeit dauern,

Digitized by Google

weil dadurch das Eisenoxyd colloidal wird und schwer auszusüssen ist. Man muss sich durch eine Probe auf einem Teller mit einem Tropfen Flüssigkeit und einem Tropfen Blutlaugensalzlösung überzeugen, dass kein Eisen mehr gelöst ist, wenn keine blaue Färbung mehr entsteht. Es wird vom Eisenoxyd abfiltrirt und dies mit heissem Wasser ausgewaschen, was zuweilen ziemlich langsam geht, wenn das Eisenoxyd colloidal geworden ist. Es ist dies der Grund, warum die erste Methode trotz ihres kleinen Fehlers von den Praktikern vorgezogen wird. Am besten wird die Aufschliessung des Erzes, Oxydirung und Fällung des Eisens in einem geräumigen Stielpfännchen mit gutem Ausguss vorgenommen und dann erst filtrirt. Das Filtrat wird mit Salmiak und Ammoniak zur Wiederauflösung des Niederschlags versetzt und auf ein gemessenes Volum (300 cbcm) verdünnt; hat man 3 g Erz aufgeschlossen, so hat man dreimal 100 cbcm = 1 g Erz zur Disposition und kann damit wenigstens zwei Messungen vornehmen.

Die Bestimmung des Zinks, als Schwefelzink durch schwefelsaures Eisenoxyd und Chamäleon setzt ebenfalls die vorläufige Fällung des Eisens voraus. Es ist vorgeschlagen worden, die saure Lösung des Zinks durch Zusatz von essigsaurem Natron in essigsaures Zinkoxyd zu verwandeln, und daraus durch freies Schwefelwasserstoffgas das Zink als Schwefelzink zu fällen. Allerdings fällt das Schwefelzink zuerst nieder, aber nachher folgt auch schwarzes Schwefeleisen, welches sich durch keinen Ueberschuss von Essigsäure wieder lösen lässt. Reiner Eisenvitriol, mit essigsaurem Natron und Essigsäure versetzt, gibt durch SH ebenfalls einen reichlichen Niederschlag von Schwefeleisen. Es kann also die Ausscheidung des Eisens nicht umgangen werden.

Nachdem also das Eisen, wie oben, durch Ammoniak oder essigsaures Natron geschieden ist, fällt man im Filtrat das Zink durch Schwefelwasserstoff, wäscht aus und bestimmt das Schwefelzink durch schwefelsaures Eisenoxyd und Chamäleon nach S. 215.

Die Bereithaltung oder Instandsetzung einer Schwefelwasserstoffentwicklung ist das grösste Hinderniss für diese Methode. Man umgeht sie, wenn man sich ein mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Schwefelnatrium zu gelegener Zeit darstellt, und damit die Fällung vornimmt, bis die überstehende Flüssigkeit mit Nickelchlorür einen Gehalt von Schwefelnatrium anzeigt.

Gewöhnlich bestimmt man das Zink in der ammoniakalischen Lösung durch Fällen mit titrirtem Schwefelnatrium, wie dies oben (S. 412) beschrieben wurde.

Eine nicht zu verachtende Bestimmung geschieht durch Gewichtsanalyse. Die reine essigsaure Zinklösung, wie sie vom Eisenoxyd abfiltrirt ist, wird nicht mit Salmiak versetzt, sondern kochend mit kohlensaurem Natron gefällt, das kohlensaure Zinkoxyd ausgewaschen und nach dem Trocknen geglüht. $ZnO \times 0{\cdot}802 = Zn$. Da die Zinkblende durch Rösten schweflige Säure ausgibt, welche zur Darstellung von Schwefel-

Digitized by Google

säure benutzt wird, so hat auch ihr Schwefelgehalt ein praktisches Interesse. Am besten bestimmt man den Schwefelgehalt durch Oxydation des Schwefels als Schwefelsäure oder schwefelsaurer Baryt. 1 g sehr fein geriebene Zinkblende wird mit 12 Theilen des Salzgemenges aus 3 Kochsalz, 4 reiner Soda, 5 chlorsauren Kalis innig gemengt und in einen erhitzten Platintiegel allmälig eingetragen, so dass die Masse nicht übersteigt. Nach der mit innerer Erhitzung verbundenen Einwirkung wird noch eine Zeit lang geschmolzen und mit einem Platinspatel der Bodensatz aufgerührt. Zur schnelleren Lösung giesst man die Masse auf eine Kachel oder Marmorplatte, bringt den Tiegel mit der Salzmasse in eine Porzellanschale und bewirkt die Lösung durch Erwärmung. Die heisse Flüssigkeit wird auf ein Filtrum gebracht, der Niederschlag ausgewaschen, bis die abfliessenden Tropfen mit Chlorbaryum keine Trübung mehr zeigen. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, mit Chlorbaryum gefällt, und der schwefelsaure Baryt gewogen. SO_3, $BaO \times 0{\cdot}137 = S$. Auch kann man titrimetrisch nach S. 418 verfahren, indem man die Kohlensäure wegkocht, mit Ammoniak übersättigt, und dann mit Normalchlorbaryum und normalchromsaurem Kali ausmisst.

Metallisches Zink.

Die Untersuchung des metallischen Zinks hat ein besonderes Interesse für den analysirenden Chemiker, welcher sich desselben bedient, um Eisenoxydsalze zu Oxydul zu reduciren und um Kupfer und Blei im metallischen Zustande zu fällen. Es interessirt ihn deshalb zumeist der Gehalt des Zinks an Eisen und der in Salzsäure unlösliche Rückstand.

Zur Untersuchung des Zinks darf man keine zu kleine Menge dieses Metalles anwenden, weil seine Verunreinigungen nur sehr wenig betragen, und deshalb bei kleinen Mengen kaum nachzuweisen sind.

Man wäge 5 oder 10 g des Metalles genau ab, und löse es in reiner Salzsäure oder destillirter Schwefelsäure. Gemeine Schwefelsäure ist nicht anzuwenden, weil ihr Gehalt an Eisen und Blei sich zu dem des Zinks addiren würde. Um den Sauerstoff der Luft abzuhalten, lässt man das entweichende Wasserstoffgas durch eine Glasröhre in Wasser streichen. Es füllt sich deshalb das Glas, worin die Lösung stattfindet, bald mit Wasserstoffgas an, und jede Oxydation des Eisenoxyduls nach geschehener Lösung ist vermieden. Sobald alle Entwicklung von Gas aufgehört hat, öffnet man das Glas, füllt es mit ausgekochtem Wasser an und lässt absetzen. Die ausgeschiedenen Metalltheilchen setzen sich leicht und

Digitized by Google

rasch zu Boden. Man giesst in ein reines Glas ab, spült noch einigemal unter Absetzenlassen ab, und vereinigt die abgegossenen Flüssigkeiten.

Man misst mit der zehntel-empirischen Chamäleonlösung von S. 179, von welcher 1 cbcm = 0·001 g Fe ist. In ein zweites Becherglas von nahezu gleichen Dimensionen bringt man eine der Probeflüssigkeit gleiche Menge destillirtes Wasser, und färbt dasselbe aus der Bürette lichtroth. Die Anzahl der Tropfen oder Cubikcentimeter notirt man. Dies Glas lässt man zum Vergleich daneben stehen, und färbt man die Probe vorsichtig ebenso stark, wie das reine Wasser. Man zieht die für das Wasser verbrauchte Menge Chamäleon von der auf die Probe verbrauchten ab, und der Rest gibt in den Cubikcentimetern die Milligramme des metallischen Eisens der Probe.

Um nun auch die Menge und annähernd die Zusammensetzung des Rückstandes zu erfahren, giesst man den kleinen Metallschwamm in ein leichtes Porzellantiegelchen, zieht das Wasser mit einer Pipette sorgfältig ab, lässt die letzten Tropfen durch Filtrirpapier aufsaugen und trocknet den Tiegel sammt Inhalt an einem warmen Orte. Man lässt ihn über Chlorkalcium erkalten, setzt ihn rechts auf die Wage und bringt ihn mit Messingfeile ins Gleichgewicht. Jetzt nimmt man den Metallrückstand heraus, indem man ihn loskratzt und auf ein Uhrglas schüttet, möglichst ohne Verlust. Den Tiegel reinigt man mit reinem Leinen, setzt ihn auf die Wage und bestimmt seinen Gewichtsverlust durch Auflegen der kleinen Gewichte. Man erfährt so den Werth des Gewichtes direct und durch doppelte Wägung.

Auf den Metallrest giesst man einige Tropfen reiner Salpetersäure. Etwaige Anwesenheit von Kupfer erkennt man durch eine bläuliche Farbe, Zinn durch Bildung eines weissen Niederschlages. Man erhitzt gelinde bis zur Trockne, weicht mit destillirtem Wasser auf, und giesst sorgfältig von dem Absatze ab.

Die abgegossene Flüssigkeit enthält das Blei als neutrales salpetersaures Blei. Man setzt Oxalsäure und Weingeist zu, lässt in der Wärme dicht werden und absetzen, und bestimmt das oxalsaure Bleioxyd nach S. 198 mit zehntel-empirischer Chamäleonlösung. Der Factor des Bleies muss natürlich durch 10 dividirt werden, oder die oben der zehntel-empirischen Lösung durch Versetzung des Punktes um eine Stelle nach rechts in empirische verwandelt werden.

Kupfer und Zink.

(Messing, Tombak, Similor, Talmigold.)

Um das Kupfer allein zu bestimmen, löst man die Legirung in Salzsäure, der man tropfenweise Salpetersäure zufügt, bis keine Gasentwick-

Digitized by Google

lung mehr stattfindet und Alles gelöst ist. Man setzt etwas Schwefelsäure und schwefelsaures Kali zu und dampft stark ab, um die Salpetersäure zu verflüchtigen. Ist Blei vorhanden, so scheidet es sich durch das schwefelsaure Kali als schwefelsaures Bleioxyd ab. Man löst in Wasser, fällt das Kupfer mit Zink und bestimmt es nach Gewicht, oder nach geschehener Lösung in schwefelsaurem Eisenoxyd mit empirischer Chamäleonlösung nach S. 201. Soll das Zink auch bestimmt werden, so löst man in Salzsäure und Salpetersäure und zerstört den Ueberschuss der Salpetersäure durch Einkochen mit Salzsäure. Die verdünnte Lösung behandelt man kochend mit Schwefelwasserstoff, bis alles Kupfer gefällt ist, filtrirt, entfernt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, übersättigt mit Salmiak und Ammoniak bis zur Wiederlösung und bestimmt das Zink mit Schwefelnatrium und Nickelchlorür (S. 412); oder man setzt dem Filtrate vom Schwefelkupfer essigsaures Natron zu und fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff als Schwefelzink. Dieses ausgewaschen und mit schwefelsaurem Eisenoxyd digerirt gibt, durch empirische Chamäleonlösung gemessen, das Zink sehr genau. Das Schwefelkupfer bestimmt man als Halbschwefelkupfer nach Gewicht S. 625. Versuche, beide Körper in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelnatrium in derselben Flüssigkeit zu bestimmen, sowie dieselben in alkalischer Lösung durch Traubenzucker zu trennen, gaben keine erwünschte Klarheit der Erscheinung.

Kupfer und Zinn.

(Bronce, Kanonengut, Glockenmetall.)

Man bringe die gewogene Probe in Salzsäure, setze tropfenweise Salpetersäure zu und erwärme, um die Lösung zu bewirken. Sobald die Gasentwicklung aufhört, setze man wieder Salpetersäure tropfenweise zu, bis Alles gelöst ist. Hat die Flüssigkeit eine braungrüne Farbe, so fehlt es an Salpetersäure und es ist Kupferchlorür vorhanden. Man setze dann unter Erhitzen Salpetersäure zu, bis die grüne Farbe des koncentrirten Kupferchlorids eintritt.

Man verdünne mit Wasser, setze Ammoniak zu, bis ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht, dann etwas verdünnte Schwefelsäure und erhitze zum Kochen. Nun werfe man Glaubersalzkrystalle hinein, bis unter fortgesetztem Kochen alles Zinnoxyd gefällt ist. Das Zinnoxydhydrat setzt sich leicht ab, und man kann die überstehende Flüssigkeit auf Zinngehalt prüfen, wenn man einige Tropfen der klaren Flüssigkeit mit Glaubersalzlösung in einem Probirröhrchen erhitzt. Sobald keine Trübung mehr entsteht, ist die Fällung beendigt. Man filtrirt, das aus-

Digitized by Google

gewaschene Zinnoxydhydrat wird geglüht und gewogen. In der filtrirten Flüssigkeit kann man das Kupfer am kürzesten nach Zusatz von essigsaurem Natron mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron oder Zinnchlorür bestimmen.

Die gewöhnliche Trennungsmethode des Zinns durch Salpetersäure ist bei weitem weniger genau und leicht, weil sie ein kupferhaltiges Zinnoxyd liefert und eine langweilige Abdampfung erfordert.

1 g von einem Drehspahn einer Kanone aus der Geschützgiesserei zu Spandau wurde in Salzsäure und Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak etwas abgestumpft, dann wenig Schwefelsäure und viel Glaubersalz unter Erhitzen zugesetzt und das Zinnoxyd gefällt. Dasselbe wurde ausgewaschen und geglüht. Es wog 0,110 g = 0,0864776 g Zinn. Das Filtrat wurde mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung, dann mit Essigsäure bis zur Klärung versetzt und mit überschüssigem Jodkalium in einer Stöpselflasche 1 Stunde hingestellt. Zum Aufheben der blauen Farbe nach Stärkezusatz wurden 144 cbcm zehntel-unterschwefligsaures Natron verbraucht. Diese entsprechen $144 \times 0{,}006336 = 0{,}912384$ g Kupfer. Es sind also erhalten worden

0,912384 g Kupfer,
0,0864776 „ Zinn,
0,9988616 g

statt 1 g.

Bleierze.

Das gewöhnliche Vorkommen des Bleies ist die Schwefelverbindung theils rein, meistens aber mit anderen Schwefelverbindungen, Quarz, Gestein vermengt, ferner das kohlensaure Bleioxyd in Sandstein eingedrungen (Mechernich, Kommern, Kall, Maubach, St. Avauld). Die technischen Anstalten zur Gewinnung des Bleies sind an die Analyse nicht anspruchsvoll, indem sie sich meistens der Ausschmelzungsmethoden bedienen, welche bei reinem Bleiglanz oft einen Verlust von 6 Proc. ergeben. Bei einer gut gerathenen Pottaschenprobe bringt man aus reinem Bleiglanz 80 Proc. Blei, statt 86,62 Proc., welche darin enthalten sind, aus. Die Probe mit schwarzem Fluss und Erzen (Freiberg, Przibram) bringt 84 bis 84½ Proc. Blei aus; also immer noch ein Verlust von 2 Proc. Die belgische, Stolberger, Ramsbecker Methode in schmiedeeisernen Tiegeln mit Pottasche, Salpeter, Weinstein und Borax bringt 84 Proc. Blei aus. Die Anforderungen an die Analyse sind demnach nicht gross.

Es ist zunächst zu bemerken, dass es keine gute maassanalytische Bestimmung des Bleies gibt, welche zu hüttenmännischen Zwecken brauchbar wäre. Alle von Domonte, Schwarz, Streng und mir vorge-

Digitized by Google

schlagenen Titrirmethoden für Blei sind nicht in die Praxis übergegangen und genügten auch eigentlich dem Zwecke nicht. Wenn sich auch das oxalsaure Bleioxyd nach S. 199 mit grosser Schärfe durch Chamäleon bestimmen lässt, so kann man doch davon selten Gebrauch machen, weil häufig anwesender kohlensaurer Kalk und andere Metalloxyde erst eine Scheidung des Bleies verlangen, welche die Analyse umständlich und zeitraubend macht. Die Fällungen mit Chromsäure oder phosphorsauren Salzen können nicht verwerthet werden, weil die Niederschläge sich sehr langsam absetzen, und im letzten Augenblick, wo die Entscheidung gilt, nichts mehr zu sehen ist. Nach vielen vergeblichen Versuchen eine Maassmethode aufzufinden, habe ich davon abgestanden und musste unter den Gewichtsmethoden und der Art der Aufbereitung wählen. In Betracht aller Verhältnisse musste ich mich für die älteste Trennungsmethode durch Schwefelsäure entscheiden, in Erwägung, dass Sicherheit noch vor Geschwindigkeit geht.

1) Zunächst betrachten wir die oxydischen Erze, wozu die obengenannten grossartigen Vorkommnisse gehören. Sie bestehen aus Sandstein, der mit kohlensaurem Bleioxyd durchdrungen ist, und nebenbei Kalk, Eisenoxyd, zuweilen auch Malachit enthalten. Eine richtig gewogene Probe aus einem grösseren Haufen nach den Regeln beim Braunstein wird gröblich gepulvert, durch ein Sieb geschlagen, innig gemengt und daraus eine nicht zu kleine Menge (10 bis 20 g) abgewogen. Sie wird mit verdünnter Salpetersäure in einem Stielpfännchen erhitzt, erst bedeckt, dann offen und es wird die grösste Menge der freien Salpetersäure vertrieben. Es wird in heissem Wasser gelöst und filtrirt, was von dem Sande sehr rasch geschieht. Nach vollständigem Aussüssen erhitzt man das Filtrat und fällt mit koncentrirter Schwefelsäure in bedeutendem Ueberschuss. Der Niederschlag setzt sich sehr rasch ab, und man kann die überstehende Flüssigkeit ohne Verlust abgiessen. Die lösende Wirkung der Salpetersäure wird durch den Ueberschuss der Schwefelsäure ganz gehemmt, und das Filtrat ist so bleifrei, dass es mit Ammoniak gesättigt mit Schwefelwasserstoff eine kaum bemerkbare gelbe Färbung, mit chromsaurem Kali gar keine Fällung gibt. Der Niederschlag ist leicht auszuwaschen, was mit öfterem, aber jedesmal wenig Wasser geschieht und lässt sich vom Filtrum in seine unterste Spitze vereinigen. Er wird auf Papier getrocknet, vom Filtrum auf ein Uhrglas abgelegt, das Filtrum zuerst in Asche verbrannt und dann der Niederschlag hinzugefügt und das Ganze nach gelindem Glühen gewogen. Den grössten Theil des Filtrums kann man vorher mit einer Scheere abschneiden und für den Rest bringt man keine Aschenkorrection an in Betracht der schwachen Löslichkeit des Niederschlags.

Schwefelsaures Bleioxyd × 0·683 = metallischem Blei. Es ist zu bemerken, dass der Kalk bei dieser Behandlung aus der sehr sauren Lösung oft gar nicht, zuweilen erst nach mehreren Stunden als Gyps gefällt wird. Dieser bildet zusammenhängende Gruppen von grösseren

Digitized by Google

nadelförmigen Krystallen, die von dem pulverigen Bleiniederschlag leicht zu unterscheiden sind.

2) Die geschwefelten Bleierze bestehen meist aus Bleiglanz, dann auch gemengt mit Schwefelzink, Kupfer, Eisen. Der reine Bleiglanz wurde früher mit Salpetersäure aufgeschlossen, wodurch sich das Blei in ausgeschiedenes schwefelsaures Bleioxyd und in gelöstes salpetersaures trennte. Es musste dann das schwefelsaure Bleioxyd aus dem Steinschlamme ausgezogen und von Neuem gefällt werden. Durch die Beobachtung, dass reiner Bleiglanz von Salzsäure aufgelöst und in Chlorblei und Schwefelwasserstoff umgesetzt wird, konnte diese Arbeit umgangen werden. Die Zersetzung geschieht aber nur dann vollständig, wenn das schwer lösliche Chlorblei fortwährend von Zink zersetzt und metallisches Blei ausgeschieden wird.

Der feingepulverte Bleiglanz wird je nach seiner Reinheit in entsprechenden Mengen von 2 bis 10 g abgewogen und in einem kleinen Becherglase mit unverdünnter Salzsäure übergossen. Es entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff und es scheidet sich Chlorblei aus. Man erhitzt längere Zeit auf einem messingenen Drahtnetz, bis die Einwirkung nicht mehr fortzuschreiten scheint. Man fügt jetzt etwas Wasser hinzu und erhitzt bis nahe zum Kochen. Jetzt hängt man ein Stückchen einer gegossenen Zinkstange mit einem weichen Messingdraht horizontal hinein und lässt das Ganze bedeckt warm stehen. Alles Blei scheidet sich als ein trockener, durch eingeschlossene Wasserstoffblasen schwimmender Bleischwamm aus. Dabei löst sich der letzte Rest von Bleiglanz auf, während die mit Chlorblei gesättigte Flüssigkeit zersetzt wird und neues Chlorblei aufnehmen kann. Man zieht das Zinkstückchen an dem Draht heraus und lässt es mit dem Bleischwamm in reines Wasser tauchen, entfernt den Bleischwamm und hängt das Zink noch einmal in die erste Flüssigkeit. Wenn es bei anhaltender Erwärmung keinen neuen Bart mehr ansetzt, so ist die Fällung des Bleies vollendet.

Das Blei wird ausgewaschen und dann weiter bestimmt. Dasselbe als Metall zu wägen, wollte wegen seiner Oxydirbarkeit nicht recht gelingen, ebenso auch nicht ohne kleine Verluste. Der Gleichförmigkeit wegen werde auch hier die Sulfatbestimmung vorgezogen. Man löst dann in möglichst wenig Salpetersäure und sieht dabei zugleich, ob man durch das erste Filtrum filtriren muss, wenn sich Gangart dem Bleischwamm beigemengt hat. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure gefällt und wie oben weiter verfahren.

3) Gemischte Bleierze. Da die Weissbleierze in Mechernich und Maubach aus Bleiglanz entstanden zu sein scheinen, so kommen oft Stellen vor, wo Bleiglanz innig mit kohlensaurem Bleioxyd gemengt ist. Die Analyse geschieht dann so.

Die fein gepulverte Probe von 10 g wird mit verdünnter Salpetersäure gekocht und filtrirt. Der Rest wird vom Filtrum in das Becherglas gespritzt, mit Salzsäure erhitzt und dann Zink hineingehangen. Es

Digitized by Google

entsteht ein Bleischwamm, welcher mit Salpetersäure gelöst wird, und dann entweder für sich oder mit der obigen Flüssigkeit gemeinschaftlich durch Schwefelsäure gefällt wird, wenn es sich nur um die Summe des Bleies allein handelt; oder man behandelt die ganze Probe von vorn herein mit Salzsäure und Zink und erhält den ganzen Bleigehalt als Schwamm, der als Sulfat gewogen wird.

Nicht selten enthält das Erz auch Kupfer, durch die grüne Farbe erkenntlich. In diesem Fall muss der erste Gang mit Salpetersäure gemacht werden. Blei und Kupfer gehen in die salpetersaure Lösung, aus welcher das Blei mit Schwefelsäure gefällt wird. In dem Filtrat ist das Kupfer enthalten, welches als Metall oder als Oxydul bestimmt wird. Man sättigt erst die freie Säure mit kohlensaurem Natron, löst dann Tartarus natronatus darin auf, übersättigt mit Aetzkali und setzt Traubenzucker zu. Nach der Digestion wird das Kupferoxydul geschieden und nach S. 201 mit empirischer Chamäleonlösung gemessen.

Metallisches Blei auf fremde Beimischungen.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen von metallischem Blei sind Kupfer und Eisen. Um diese in verhältnissmässig sehr kleinen Mengen vorkommenden Metalle genau zu bestimmen, habe ich in wirklichen Fällen die folgenden Methoden in Anwendung gebracht.

Man wäge bis zu 100 g Blei genau ab, was keine Schwierigkeiten hat, und löse es in einer geräumigen Kochflasche in sehr verdünnter reiner Salpetersäure auf. Diese Auflösung muss durch Wärme unterstützt werden, und dauert ziemlich lange, für die angenommene Menge 3 bis 6 Stunden. Wenn das Blei vollständig gelöst ist, erkennt man an der Klarheit der Lösung, ob Kohlenstoff, Antimon, Zinn oder Schwefel darin vorhanden war. Eine weisse Trübung kann Antimon, Zinn und schwefelsaures Blei anzeigen. In diesem Falle filtrirt man ab und untersucht den Rückstand auf diese Stoffe. In den käuflichen guten Bleisorten hat sich mir noch keine Trübung der salpetersauren Lösung gezeigt.

Aus der klaren Flüssigkeit wird nach einiger Verdünnung das Blei durch destillirte Schwefelsäure gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit durch ferneren Zusatz von Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr gibt. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit trotz der Gegenwart von Salpetersäure fast ganz unlöslich und der etwa gelöste Rest wird nachher noch abgeschieden.

Man filtrirt nun vom schwefelsauren Bleioxyd ab, und wäscht mit

Digitized by Google

destillirtem Wasser aus. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird zuerst in einer Porzellanschale, dann zuletzt in einer Platinschale vollkommen zur Trockne verdampft, wobei die überschüssige Schwefelsäure und die Salpetersäure verfliegt und es bleibt ein Rest von schwefelsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd. Man setzt Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure zu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Es bleibt eine kleine Menge schwefelsaures Bleioxyd, und Kupfer und Eisen gehen in die Lösung. Diese wird zum Kochen erhitzt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wodurch das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird, und das Eisen als Oxydul in Lösung bleibt. Wenn die Fällung vollständig stattgefunden hat und der überschüssige Schwefelwasserstoff weggekocht ist, so filtrirt man heiss. Das im Sieden gefällte Schwefelkupfer hat nicht die Eigenschaft, sich auf dem Filtrum zu oxydiren und nachher wieder aufgelöst durchzulaufen. Man kann es Tage lang feucht stehen lassen, ohne dass es sich wieder oxydirt.

Das Eisenoxydul in der Lösung titrirt man mit Chamäleonlösung.

Das Schwefelkupfer spritzt man mit warmem Wasser vom Filtrum in eine Porzellan- oder Platinschale, setzt einige Tropfen Salpetersäure und einen Tropfen Schwefelsäure hinzu und verdampft zur Trockne. Es bleibt wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd. Dieses löst man in warmem Wasser, bringt die Lösung in ein Stöpselglas und setzt reines Jodkalium hinzu, fügt dann nach vollständiger Zersetzung Chlorzinkstärke hinzu, und titrirt das Kupfer mit Hundertstel unterschwefligsaurem Natron (2,48 g auf 1 Liter).

Bei solchen kleinen Mengen Substanz ist die Titrirmethode ganz unschätzbar, weil sie von der Asche des Filters unabhängig macht. Hat man es mit einigen Milligrammen Eisenoxyd zu thun, so hört alle Sicherheit auf, wenn die Filterasche selbst 3 Milligramme beträgt. Da man diese nicht mit dem Filtrum selbst, sondern mit einem anderen gleich grossen bestimmt, so macht 1 Milligramm Differenz bei 2 Milligrammen Eisenoxyd 50 Proc. des Eisenoxydes aus.

Die Titrirung des Kupfers durch Jodausscheidung nach de Haen und Fresenius lässt wenig zu wünschen übrig, wenn man reines schwefelsaures Kupferoxyd hat, wie es hier der Fall ist. Man sieht an dem ausgeschiedenen Kupferjodür, dass man wirklich Kupfer unter Händen hat, und wäre selbst noch ein fremdes Metall dem Kupfer beigemischt, so wird es nicht mit titrirt, wohl aber mit gewogen. (Vgl. Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 148.)

Digitized by Google

Bleizucker.

Derselbe ist keinen absichtlichen Verfälschungen unterworfen. Die wohlfeilen Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz sind damit ganz unverträglich und würden sich bei Lösung verrathen. Die Werthunterschiede bestehen in Farblosigkeit, Trockenheit. Bleizucker wird durch atmosphärische Kohlensäure stark zersetzt; es wird Essigsäure frei und verdunstet und der Rest löst sich nicht mehr klar in gekochtem destillirten Wasser, sondern setzt kohlensaures Bleioxyd ab.

Bei der Untersuchung wird der Wassergehalt durch Austrocknen bei 120° C. bestimmt. Der richtige Wassergehalt nach der Formel $PbO, C_4H_3O_3, 3\,Aq = 189{\cdot}57$ beträgt 14·348 Proc. Dann löst man 10 g in reinem destillirten Wasser heiss auf und filtrirt in die 250-cbcm-Flasche durch ein gewogenes oder zwei gleich schwere Filtra. Es bleibt kohlensaures Blei zurück. 50 cbcm = 2 g Salz mit der Pipette herausgezogen werden mit Wasser verdünnt, stark erhitzt und ein Ueberschuss von Oxalsäure zugesetzt. Beim anfangenden Kochen geht das oxalsaure Bleioxyd dicht zusammen und die Flüssigkeit steht ganz klar darüber. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelsäure versetzt und mit empirischer Chamäleonlösung ausgemessen. Fe × 1·991 = Bleioxyd; × 3·384 = Bleizucker. 50 fernere cbcm werden mit gemessenem normalkohlensauren Natron gekocht, filtrirt und der Ueberschuss des Natrons mit Normalsalzsäure zurückgemessen. Der Rest gibt wasserleere Essigsäure, welche im reinen Salze 26·903 Proc. beträgt.

2 g Bleizucker, der sich trüb löste, wurden mit Oxalsäure gefällt, das oxalsaure Blei ausgewaschen. Das Filtrat gab mit Schwefelammonium kaum eine Spur einer gelblichen Färbung. Das oxalsaure Blei war = 60·1 cbcm empirischem Chamäleon = 0·601 g Fe, welche mit 1·991 multiplicirt 1·196591 g Bleioxyd geben = 59·829 Proc. 1 g Bleizucker mit kohlensaurem Natron gefällt, gekocht und das kohlensaure Blei gelb gebrannt hinterliess 0·598 g = 59·8 Proc. Bleioxyd. Die Bestimmung der Essigsäure fällt mit der allgemeinen Säurebestimmung von S. 169 u. f. zusammen.

Fresenius[1]) hat eine Werthbestimmung des Bleizuckers mitgetheilt, welche darin besteht, dass er den gewogenen Bleizucker mit Normalschwefelsäure eben zersetzt und die Masse in einer Messflasche auf ein bestimmtes Volum bringt. Die klar abgesetzte Flüssigkeit enthält alle Essigsäure und einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure. In herausgenommenen bestimmten Mengen wird nun in einer durch Normalnatron die Gesammtsäure, in einer anderen die Schwefelsäure durch Baryt be-

[1]) Dessen Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 30.

Digitized by Google

stimmt, und aus diesen Thatsachen die Menge des Bleioxydes und der Essigsäure berechnet. Da die Methode eine Schwefelsäurebestimmung nach Gewicht enthält, so ist sie wohl mehr für analytische als technische Laboratorien bestimmt. Ein Versuch, essigsaure Salze mit Hülfe von Rhodankalium zu bestimmen, gab mir nicht die genügende Schärfe. Setzt man einem essigsauren Salze Eisenchlorid und Rhodankalium zu, so entsteht nicht die bekannte blutrothe Färbung, so lange noch gebundene Essigsäure vorhanden ist. Durch Normalsalzsäure wird aber das essigsaure Salz allmälig zersetzt und dann tritt die rothe Farbe ein, allein nicht plötzlich und nicht stark genug. Holzessigsaurer Kalk wird nach Fresenius[1]) am besten mit Phosphorsäure destillirt und im Destillat die Essigsäure mit Normalnatron oder Baryt gemessen. Wenn die Probe filtrirt ist, so reicht auch eine Kalkbestimmung hin, die am besten durch Kochen mit freier Oxalsäure, Abkühlenlassen und Ausmessen mit empirischer Chamäleonlösung geschehen kann. Man hat nur zu prüfen, ob nicht Salzsäure vorhanden ist.

Zinn und Blei.

(Werkzinn, Schnellloth, Stanniol.)

Die gewogene Substanz wird in einer Porzellanschale, mit Uhrglas bedeckt, in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, dann bei offener Schale zur Trockne gebracht. Der Rest wird mit heissem Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure aufgenommen und filtrirt. Auf dem Filtrum bleibt Zinnoxyd, welches nach Verbrennen des Filters im Platintiegel gewogen wird. Zinnoxyd × 0·786 = Zinn. Das Filtrat wird erhitzt und kristallisirte Oxalsäure hineingeworfen und bis zum Dichtwerden des oxalsauren Bleioxydes erwärmt. Filtration und Bestimmung des Bleies durch die Oxalsäure nach S. 199 mit empirischer Chamäleonlösung. Fe × 1·849 = Pb.

Beispiel: 0·633 *g* Stanniol gaben 0·169 *g* SnO_2 = 0·1328 *g* Zinn; das oxalsaure Blei erforderte 27 cbcm empirischen Chamäleon = 0·270 *g* Fe × 0·786 = 0·49923 *g* Pb; zusammen 0·63206 statt 0·633 *g*.

[1]) Dessen Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, 315 u. 14, 172.

Digitized by Google

Blei und Antimon.

(Letternmetall.)

Die Typen werden vielfach aus 8 Blei und 2 Antimon zusammengeschmolzen.

Man löst die gewogene Probe in mässig starker Salpetersäure, setzt Weinsäure hinzu und erwärmt unter Wasserzusatz bis zur vollständigen Lösung. Hieraus fällt man das Blei mit überschüssiger Schwefelsäure, bringt das schwefelsaure Bleioxyd auf ein Filtrum und bestimmt es nach Gewicht. Das Filtrat wird mit Ammoniak abgestumpft, mit gelbem Schwefelammonium versetzt, wodurch das Antimon gelöst bleibt und nur kleine Mengen Schwefelblei und Schwefel sich ausscheiden. Nach der Filtration wird mit Salzsäure in schwachem Ueberschuss übersättigt, wodurch Goldschwefel fällt. Derselbe wird ausgewaschen, in Salzsäure gelöst bis zum Vertreiben des Schwefelwasserstoffs, mit Tartarus natronatus und doppelt kohlensaurem Kali versetzt und nach S. 280 mit Zehntel-Jodlösung ausgemessen. Oder einfacher: Man löst die gewogene Probe in einem porzellanenen Stielpfännchen in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ein, und wiederholt dies unter Zusatz von Salpetersäure mehrere Male. Darauf geht das Antimon in die unlösliche Antimonsäure über. Man fügt einige Tropfen Salpetersäure zu und Wasser, erhitzt etwas und lässt klar absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von der Antimonsäure ab und wiederholt dies einige Male, bis die abgegossene Flüssigkeit kein Blei mehr zeigt. Das Blei fällt man mit Schwefelsäure, wie oben, und die Antimonsäure trocknet man scharf aus und bestimmt ihr Gewicht durch Rückwägen der Schale. Hier ist nur das Filtrum zu vermeiden, da eine Verbrennung desselben immer Reduction der Antimonsäure und Verlust nach sich zieht, oder man wägt auf einem gewogenen Filtrum. Antimonsäure $\times$ 0·753 = Antimon.

Zinnsalz.

$SnCl,HO = 103{\cdot}46$; $Sn = 56{\cdot}05$ Procent.

Das Zinnsalz als Handelsartikel wird am bequemsten mit $^1/_{10}$ chromsaurem Kali unter Zusatz von Stärkelösung und Jodkalium gemessen, d. h. nach der ursprünglichen Streng'schen Methode. Da es durch längeres

Digitized by Google

Aufbewahren Sauerstoff angezogen und Zinnoxyd gebildet hat, so kommt es darauf an, zu bestimmen, wie viel Zinn noch als Chlorür darin enthalten ist. Man nimmt den Titer mit reinem, durch Zink gefällten Zinn, von welchem man 0·5 g in einer Probirröhre mit etwas Platinblech, oder in einer bedeckten Platinschale in viel Salzsäure auflöst; man setzt nach der Auflösung Stärkelösung und einige Tropfen Jodkalium zu, und lässt die Zehntel-Chromlösung (4·919 g doppelt chromsaures Kali im Liter) einfliessen, bis die durchsichtige grünblaue Farbe des Chromchlorids in die undurchsichtige tiefblaue Farbe der Jodstärke übergeht. Eben so behandelt man eine gewogene Menge des Zinnsalzes mit Salzsäure und den übrigen Zusätzen. Oxydirtes Zinnsalz bildet einen weissen Satz, der durch alle Filtra durchläuft, also nicht abgeschieden werden kann. Er stört aber auch nicht bei der Titrirung. 0·5 reines Zinn erforderte 80·8 cbcm Zehntel-Chromlösung, wonach 1 cbcm $= \frac{0{\cdot}5}{80{\cdot}8} = 0{\cdot}00618$ g Zinn ist. Hierin liegt der Fehler der Methode, denn es müsste eigentlich 0·0059 g herauskommen; allein dadurch, dass man die im System unrichtige Zahl annimmt, gleicht man den Fehler wieder aus. Man vermeide nur ungleiche und zu starke Verdünnungen anzunehmen. 1 g eines sehr lange gestandenen Zinnsalzes brauchte 32·2 cbcm Chamäleonlösung. Wir haben dann $80{\cdot}8 : 1 = 32{\cdot}2 : x$, woraus $x = 0{\cdot}260176$ g ist. Das Zinnsalz enthielt also nur 26·0176 Procent Zinn als Chlorür statt 56·05 Procent.

Nickel in seinen Erzen.

Das Nickel kommt in seinen geschwefelten Erzen in verhältnissmässig kleiner Menge mit einer sehr grossen Menge anderer Schwefelmetalle verbunden vor. Den grössten Antheil derselben macht der Schwefelkies aus, dann noch daneben Kupfer, Kobalt, Mangan, Zink, Blei, Antimon, Arsenik.

Bei der technischen Bedeutung des Nickels ist es von besonderer Wichtigkeit, seine Menge vorzugsweise genau bestimmen zu können, und daneben noch die anderen werthvollen Metalle, Kupfer und Kobalt. Eine genaue Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile dieser Erze gehört zu den schwierigsten und zeitraubendsten Arbeiten der Analyse, und hat für den Techniker keinen Werth, da es ihm nur auf den Gehalt an werthvollen Metallen ankommt, und hat für den Chemiker keinen Werth, da es sich nur um ganz zufällige Gemenge handelt. Es kommt deshalb bei der tech-

Digitized by Google

nischen Analyse wesentlich darauf an, dass das Hauptmetall, hier Nickel, mit der grössten Genauigkeit bestimmt werde. Um dies zu erreichen, ist es nothwendig, den Gang der Analyse so zu wählen, dass alle fremden Metalle von selbst ausgeschieden werden, ohne dass man genöthigt sei, auf dieselben seine Aufmerksamkeit zu richten. Nach vielfachen Versuchen wurde der folgende Gang als der sicherste und kürzeste befunden.

Das geschwefelte Nickelerz wird aufs Feinste pulverisirt und davon 5 g in Arbeit genommen. Man bringe sie in eine kleine Porzellanschale und brenne sie drei- bis viermal mit kleinen Mengen starker Salpetersäure in gleicher Weise ab, wie dies bei der Analyse der Kupfererze genau beschrieben wurde. Die Schale ist bei dieser Operation mit einem flachen Boden einer Retorte oder eines Kolbens bedeckt. Bei kleinen Mengen von Salpetersäure findet kein Spritzen statt, so lange alle Bestandtheile zusammen sind. Hat man aber einmal mit Wasser gelöst und behandelt den Rest in gleicher Art, so spritzt er sehr bedeutend. Es ist deshalb nothwendig, dass die Aufschliessung vollständig sei, ehe man ans Ausziehen geht. Man erkennt an der Einwirkung der frischen Salpetersäure, ob noch unaufgelöste Theile vorhanden sind. Beim letzten Abbrennen setze man etwas Schwefelsäure zu und erhitze bis zur scharfen Trockne. Durch diese Operation wird Antimon, Zinn, Blei und der grösste Theil des Eisens ausgeschieden und in Wasser unlöslich. Man kocht den Rest mit destillirtem Wasser und filtrirt in eine Kochflasche mit vollständigem Aussüssen. Im Filtrate sind die Sulphate von Nickel, Kobalt, Zink und Kupfer, und noch ein grosser Theil Eisenoxyd und Arsensäure enthalten. Die erste Arbeit ist die vollständige Ausscheidung des Eisenoxydes. Man erhitzt die blassgrüne verdünnte Flüssigkeit beinahe bis zum Kochen und fügt dann tropfenweise verdünntes Aetznatron hinzu, bis das ausgeschiedene Eisenoxyd sich nicht mehr beim Umschütteln und längeren Stehen löst. Kohlensaures Natron wird deshalb nicht angewendet, weil beim Aufbrausen die kochende Flüssigkeit leicht übersteigt. Jetzt setzt man eine koncentrirte Lösung von essigsaurem Natron zu, wodurch sich das Eisenoxyd mit Arsensäure ausscheidet, und erhitzt bis zum Kochen. Man muss sich jedoch durch einen Versuch überzeugen, dass wirklich alles Eisenoxyd gefällt sei, weil davon die ganze folgende Operation abhängt. Man setzt mit einem Glasstabe einen kleinen Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrirpapier und gleich daneben einen Tropfen Blutlaugensalz; wenn von der Vermischungsstelle nicht die kleinste Spur einer blauen Färbung mehr eintritt, so ist das Eisenoxyd gefällt. Dies findet aber nur statt, wenn die Menge der freien Essigsäure klein ist. Im Falle sich die blaue Farbe zeigt, so gebe man aus einer Pipette einzelne Tropfen von verdünntem Aetznatron zu, bis die verlangte Bedingung geleistet ist. Die Flüssigkeit ist nun noch ganz deutlich sauer und enthält die Lösung von Nickel, Kobalt, Kupfer und Zink.

Von hier an sind zweierlei Wege möglich. Entweder scheidet man

Digitized by Google

das Kupfer und Zink aus der eben erhaltenen essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff kalt aus, wo dann im Filtrat nur Nickel, Kobalt und Mangan übrig bleiben; oder man setzt erst etwas Salzsäure hinzu, um das essigsaure Natron zu übersättigen, fällt das Kupfer und Reste von Arsen kochend mit Schwefelwasserstoff, und aus dem Filtrate das Zink nach vorherigem Zusatz von essigsaurem Natron, in der Kälte durch Schwefelwasserstoff. Essigsaures Nickeloxyd wird auch durch dieses Gas in der Wärme und bei zu langer Einwirkung schwarz niedergeschlagen, weshalb die Trennung vom Zink kalt und rasch vorgenommen werden muss. Ist kein Mangan vorhanden, so kann man das Nickeloxyd durch Kalihydrat, oder als Sesquioxyd durch kohlensaures oder unterchlorigsaures Natron fällen und durch Wägen bestimmen.

Ist Mangan vorhanden, so muss die Trennung durch das ungleiche Verhalten der Schwefelverbindungen gegen verdünnte Salzsäure stattfinden; sie werden beide mit Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt und das Schwefelmangan mit sehr verdünnter Salzsäure wieder gelöst.

Bei weniger komplicirten Erzen ist die Scheidung einfacher. Das Arsennickel, auch Kupfernickel genannt, mit der Zusammensetzung Ni_2As löst man in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure und fällt das Arsen mit schwefligsaurem Natron und Schwefelwasserstoff.

Oder man schmilzt das Nickelarsen mit 2 Thln. Salpeter und 2 Thln. kohlensaurem Kali, und zieht die alkalische Masse mit Wasser aus, wodurch das meiste Arsen entfernt wird. Die Oxyde löst man in Salzsäure unter Erwärmung auf, fällt Kupfer, Wismuth und einen Rest von Arsen mit Schwefelwasserstoff, wobei das Gemenge 24 Stunden stehen bleibt; das Filtrat fällt man kochend mit kohlensaurem Natron, und der Niederschlag, welcher Nickel, Kobalt und alles Eisen enthält, wird ausgewaschen. Den noch feuchten Niederschlag übergiesst man mit einer heissen und starken Lösung von Oxalsäure im Ueberschuss und digerirt damit, wodurch alles Eisen und Arsensäure aufgelöst wird und Nickel und Kobalt als oxalsaure Salze ungelöst bleiben. Diese löst man in Ammoniak und trennt die beiden Metalle nach Laugier's Methode. Das oxalsaure Nickel setzt sich grün ab, und das Kobalt bleibt in rother Lösung. Im Ganzen dient das Verfahren mehr zur Reindarstellung des Nickels als zur Analyse.

Argentan.

Im Argentan oder Neusilber sind drei Metalle mit einander verbunden, nämlich Kupfer, Zink und Nickel, welche sich schwierig von einander

Digitized by Google

trennen lassen. Ihre Oxyde sind isomorph, indem sie in gewissen Doppelsalzen mit schwefelsaurem Ammoniak und Kali ohne Veränderung der Krystallform sich vertreten können. Die vollkommensten Trennungen geschehen durch das ungleiche Verhalten zu Schwefelwasserstoff. Kupfer wird aus einer salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer vollständig gefällt, Nickel und Zink nicht aus der mineralsauren Lösung. Dagegen wird Zink aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt, während Nickel nicht gefällt wird. Man sollte danach glauben, dass die Trennung dieser drei Metalle keine Schwierigkeit habe; in der Wirklichkeit zeigt sich aber, dass die Trennung von Zink und Nickel aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig ist, und dass sich etwas Nickel als Schwefelnickel mitfällt (Rose's ausführliches Handb. der analytischen Chemie II, S. 984). Jedoch geschieht dies nicht immer, sondern wenn man sehr lange Schwefelwasserstoff einleitet. Es wird jedoch dieser Uebelstand ganz vermieden, wenn man statt Essigsäure Ameisensäure anwendet, welche eine etwas stärkere Säure ist. Zinkoxyd, in vorwaltender Ameisensäure gelöst, wird durch Schwefelwasserstoff vollkommen gefällt, während ameisensaures Nickeloxyd gar nicht gefällt wird. Unter Zugrundelegung dieser Thatsachen würde sich die Analyse des Argentans so gestalten: Man löst das Argentan in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure auf, indem man Sorge trägt, von letzterer Säure nicht zu viel zuzusetzen, verdünnt mit Wasser und fällt das Kupfer kochend unter Umschwenken mit Schwefelwasserstoffgas. Das ausgewaschene Schwefelkupfer bestimmt man auf eine beliebige Weise als Oxyd, oder nach Lösung und Fällung durch Zink als metallisches Kupfer oder als Cu_2S im Wasserstoffstrom oder Leuchtgas.

Zu dem nach Schwefelwasserstoff riechenden Filtrate setzt man ameisensaures Natron, um die freie Säure in Ameisensäure zu verwandeln, und fährt mit Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, bis das Zink gefällt ist. Man filtrirt vom Schwefelzink ab, welches man nun selbst weiter bestimmt. Aus dem Filtrate kann man nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs das Nickeloxyd durch Aetzkali fällen, auswaschen und im geglühten Zustande wägen.

Diese Methoden sind jedoch nur die gewöhnlichen gewichtsanalytischen, und es ist dadurch für die Technik nichts gewonnen, welche auf leichtere Weise und mit geringerem Zeitverlust analytische Resultate zu erhalten benöthigt ist. Herr Hermann Maste in Iserlohn hat sich vielfach damit beschäftigt, die Methoden der Maassanalyse auf die Zersetzung des Neusilbers anzuwenden, und hierbei manche schätzenswerthe Beobachtungen gemacht, deren Resultate zum Theil auch negativer Natur sind. Er fand zunächst, dass, wenn man Zink und Nickel beide durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle fällt, diese sich nicht durch verdünnte Salzsäure von einander trennen lassen, was man aus ihrem Verhalten für sich hätte vermuthen können. Er fand ferner, dass, wenn man die

Digitized by Google

gefällten Oxyde in Cyankalium löst, durch Schwefelnatrium allerdings ein Niederschlag von Schwefelzink entsteht, dass aber bei Weitem nicht alles Zink auf diesem Wege gefällt wird. Eben so wenig gelang die von Wöhler vorgeschlagene Methode, die Oxyde in Cyanwasserstoffsäure zu lösen und das Zink mit Schwefelnatrium oder Schwefelkalium zu fällen. Wenn man das Filtrat vom Schwefelzink erhitzt, so trübt es sich von Neuem und lässt nochmals Schwefelzink von körniger Konsistenz fallen. Man ist der vollständigen Fällung des Zinkes gar nicht sicher. Eben so fand er, dass das mit unterchlorigsaurem Natron niedergeschlagene schwarze Nickeloxyd in seiner Zusammensetzung schwankend ist und deshalb oxydometrisch mit Eisendoppelsalz gemessen unrichtige Resultate gibt.

Eine grössere Arbeit von Klaye und Deus in Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chem. 10, S. 190, hat diese von Maste erlangten Erfahrungen nur bestätigt.

Um nun die einzelnen Methoden auf die Richtigkeit ihrer Resultate zu prüfen, analysirte Letzterer ein Argentan auf gewichtsanalytischem Wege, und verglich mit diesen Resultaten die durch die anzuwendenden Maassmethoden erhaltenen Resultate. Es wurden demnach 2·016 g Argentan abgewogen, in Salpetersäure gelöst, woraus sich kein Zinnoxyd abschied, darauf mit Schwefelsäure behufs der Bestimmung des Bleies zur Trockne eingedampft, wieder gelöst, filtrirt, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, nach dem Filtriren und Aussüssen mit Schwefelwasserstoff aus der essigsauren Lösung das Zink ausgeschieden und in üblicher Weise die Oxyde gefällt, geglüht und gewogen. Es wurden erhalten:

		Procent
Kupfer . .	1·2356 g	61·29
Zink . . .	0·5333 „	26·45
Nickel . .	0·2537 „	12·58
Blei . . .	0.0072 „	0·36
	2·0298 g statt 2·016;	100·68 statt 100.

Nun wurden zur Titriranalyse 4·008 g desselben Argentans gelöst, die Lösung zu 300 cbcm verdünnt und dann folgendermaassen verfahren.

1. Aus 50 cbcm wurde das Kupfer mittelst Eisendrahts gefällt, getrocknet und gewogen; es ergab sich 0·4035 g statt 0.409 g.

2. Aus 50 cbcm durch Zink das Kupfer gefällt gab 0·418 g statt 0·409 g.

3. Aus 50 cbcm mit Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt und nachher aus der essigsauren Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink, aus essigsaurem Natron bestimmt, gab 0·107 g Zink statt 0·176 g.

4. 50 cbcm wurden mit unterchlorigsaurem Natron mit Aetzkali gefällt, und das Nickeloxyd mit Eisendoppelsalz gemessen. Es ergab sich 0·067 g Nickel statt 0·084 g.

Digitized by Google

Eine Wiederholung derselben Analyse gab eben so schlecht stimmende Zahlen, weshalb diese Methoden aufgegeben wurden. Dies bewog Herrn Maste, über ein anderes Verfahren nachzusinnen, und er fiel auf die konstante Verbindung von Oxalsäure und Nickeloxydul, welche bei Abwesenheit freier Mineralsäuren nicht nur in Wasser, sondern auch in freier Oxalsäure und Essigsäure ganz unlöslich ist. Leider verhalten sich Kupfer- und Zinkoxyd ganz ähnlich zu Oxalsäure wie das Nickeloxyd, weshalb man auch die Oxalsäure nicht dazu gebrauchen kann, das Nickel von den beiden anderen Metallen zu trennen, sondern nur um zu bestimmen, nachdem bereits die anderen Metalle getrennt sind. Es muss deshalb das Kupfer zuerst aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff und das Zink aus der essigsauren Lösung ebenfalls durch Schwefelwasserstoff getrennt sein. Um aber die grosse Menge freier Mineralsäure, welche durch die Lösung des Argentans ins Spiel kam, zu entfernen, wurden Nickel und Zink kochend durch kohlensaures Natron gefällt, ausgewaschen und dann in Essigsäure gelöst, worin sich die kohlensauren Salze leicht lösen. Aus der essigsauren Lösung wird das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, und aus dem Filtrat von Schwefelzink, nachdem es etwas eingedampft ist, das Nickeloxyd durch freie Oxalsäure gefällt. Da das oxalsaure Nickeloxyd mit oxalsauren Alkalien lösliche Doppelverbindungen einzugehen scheint, so hat man oxalsaure Salze zur Fällung zu vermeiden. Im ersten Augenblicke des Zusatzes der Oxalsäure bemerkt man keine Fällung, allein nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein hellgrünes Pulver ab. Erwärmung und Umschütteln befördern den Absatz. Die grüne Farbe der Flüssigkeit wird immer heller, indem sie an den Niederschlag übertritt, und endlich ist die Flüssigkeit ganz farblos. Es ist zweckmässig, längere Zeit unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist ganz frei von Nickel, da sie mit Schwefelammonium gar keine Färbung gibt. Der Niederschlag ist dicht und lässt sich leicht durch ein Filtrum trennen. Im Aussüsswasser ist er ganz unlöslich. Er spritzte ihn vom Filtrum herunter in ein Becherglas, setzte etwas Salzsäure zu, erwärmte bis zu 40° R. (50° C.) und bestimmte die Oxalsäure mit Chamäleon. Die Kohäsion des oxalsauren Nickeloxyds ist so gross, dass es sich selbst in Mineralsäure sehr wenig löst, und dass deshalb auch das Chamäleon nur allmälig auf die Oxalsäure wirken kann, wenn das Salz nach der Zerstörung der gelösten Oxalsäure selbst zur Lösung gelangt. Die Titrirung der Oxalsäure im oxalsauren Nickeloxyd geht entschieden langsamer, als die des oxalsauren Kalkes. Maste fand die Resultate sehr genau, indem der Niederschlag von gleichem Volum Normaloxalsäure- und Normalnickellösung eben so viel Chamäleon erforderte, als die Normaloxalsäure für sich allein.

Obschon dies eine maassanalytische Bestimmung des Nickels ist, so ist damit für die Technik doch nicht viel gewonnen, weil das Austitriren des oxalsauren Nickeloxyds so viel Zeit wegnimmt und in seiner Erscheinung nicht sehr klar ist, da die Flüssigkeit noch trübe von Nieder-

Digitized by Google

schlag und zugleich roth von Chamäleon sein kann. Da bliebe es doch einfacher, das oxalsaure Nickelsalz nach getrennter Verbrennung des Filters im geschlossenen Platintiegel im Wasserstoffstrom zu reduciren und als Metall zu wägen.

Kobalt und Nickel.

Zu den bekannten Trennungsmethoden von Laugier, Philipps und Anderen kommt eine neuere von Fleischer.

Die beiden Metalle werden aus ihrer Lösung, die mit kohlensaurem Natron bis zur anfangenden Fällung abgestumpft ist, mit unterchlorigsaurem und ätzendem Natron kochend gefällt. Die Abscheidung ist vollständig. Die beiden Hyperoxyde unterscheiden sich durch ihr Verhalten zu Ammoniak. Das Nickelhyperoxyd wird schon in der Kälte in einigen Minuten vollständig reducirt, die Kobaltverbindung kann damit, nach Fleischer, anhaltend gekocht werden, ohne sich zu verändern, so dass im Filtrat keine Spur Kobalt durch Schwefelammonium oder Kaliumeisencyanid zu finden ist. Bei der Einwirkung von warmem Ammoniak auf Nickelhyperoxyd entsteht Stickgas und Nickeloxydul, welches letztere zum Theil im überschüssigen Ammoniak mit grüner Farbe gelöst wird. Die Trennung beider Metalle ist aber unvollständig, dagegen die Reduction des Nickelhyperoxydes vollständig. Die Gegenwart von Nickeloxydul ist aber der Bestimmung des Kobaltsesquioxydes nicht hinderlich, welche durch Jodkalium und Salzsäure mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron geschehen kann. In einer anderen Menge fällt man beide Metalle als Hyperoxyde mit unterchlorigsaurem Natron oder Bromwasser, und bestimmt in gleicher Weise ihre Summe. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die beiden Salze durch Cyankalium fällt und wieder in Lösung bringt, erst Aetzkali und dann Bromwasser zusetzt. Es fällt Nickelhyperoxyd heraus, welches frei von Kobalt ist. Das Kobaltmetall muss nach Austreibung des Cyans durch Abdampfen mit Salzsäure ebenfalls als Hyperoxyd durch Kali und Brom gefällt werden. Beide Oxyde werden nach Gewicht bestimmt. Sehr zweckmässig fällt man das Kobalt nach Fischer mit salpetrigsaurem Kali (vergl. Pogg. 72, 477; Fresen. Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, 73).

Digitized by Google

Quecksilbererze.

Meistens Zinnober; aber auch alle übrigen Vorkommnisse werden in gleicher Weise auf Quecksilbergehalt probirt. Wenn die Probe einen Werth haben soll, muss sie aus grösseren Mengen Erzes durch eine richtige Manipulation gewonnen sein. Alle Quecksilberverbindungen geben durch Glühen mit wasserleerem kohlensauren Natron metallisches Quecksilber aus.

Man vermengt das gepulverte Erz, je nach seinem sichtbaren Reichthum an Zinnober, mit der vierfachen Menge eines Gemisches aus gleichviel wasserfreiem kohlensauren Natron und dergleichen Kali innig und bringt dies Gemenge in das untere Ende einer aus schwer schmelzbarem Glase hergestellten Glasröhre von den Dimensionen einer Probirröhre. Dieselbe wird horizontal in einen Retortenhalter eingespannt, und das Ende mit der Probe über eine Flamme gebracht. Sollte sich noch Feuchtigkeit anschlagen, so wird sie, mit Löschpapier um einen Glasstab gewickelt, weggenommen. Mit steigender Hitze beginnt die Entwicklung des Quecksilbers, welches sich zu feinen Tröpfchen an den kalten Theil der Röhre anlegt. Man bringt das geschlossene Ende zuletzt zu starkem Glühen und hält es eine Zeit lang darin, bis der Anflug sich nicht mehr vermehrt und man aus dem Glühen der Probe schliessen kann, dass die Zersetzung vollendet ist. Die Probirröhre ist vorn durch einen eben hineingehenden Glasstopfen mässig geschlossen. Nach dem Erkalten sprengt man die Glasröhre zwischen Probe und Anflug mit einer Sprengkohle durch, nachdem man einen Feilstrich quer darüber angebracht hat. Das sublimirte Quecksilber wird mit der Röhre und nachher die Röhre allein gewogen. Die Prüfung auf nassem Wege ist ungleich umständlicher und ergibt zuletzt das Quecksilber als Chlorür auf einem Filtrum hängend.

Zinnerze.

Vorzugsweise Zinnstein. Das fein gepulverte Erz wird mit dem sechsfachen Gewicht eines Gemenges aus gleichviel wasserleerem kohlensauren Natron und Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel oder irdenen Tiegel eingeschmolzen. Wenn der überschüssige Schwefel verbrannt ist, lässt man erkalten, löst die Schmelze in heissem Wasser und filtrirt. Im

Digitized by Google

Filtrat ist das Zinn als Doppelt-Schwefelzinn-Schwefelnatrium vorhanden, und wird durch Salzsäure als SnS_2 gefällt. Dies wird ausgewaschen und durch Kochen mit Eisenchlorid in Lösung gebracht, wobei sich Schwefel ausscheidet. Die stark verdünnte Flüssigkeit wird mit empirischer Chamäleonlösung auf Farbe titrirt. $Fe \times 0{\cdot}527. = Sn.$

Chromgelb.

$$Fe \times 1{\cdot}926 = CrO_3, PbO.$$

Die im Handel vorkommenden gelben Chromfarben enthalten meistens nur eine sehr kleine Menge chromsaures Bleioxyd, daneben aber bedeutende Mengen schwefelsaures Bleioxyd. Der eigentliche Werth wird durch Bestimmung des reinen chromsauren Bleioxyds gefunden, und dazu genügt, die Chromsäure allein zu bestimmen.

Wir haben dazu zwei Methoden kennen gelernt, nämlich die Zersetzung der chromsauren Verbindung durch freie Salzsäure und überschüssiges Eisendoppelsalz, und die Rückmessung des nicht oxydirten Eisens mit empirischer Chamäleonlösung oder eben solcher chromsaurer Kalilösung. (Vergl. S. 223 u. 238).

Das reine Chromgelb ist CrO_3, PbO mit dem Atomgewicht 161·81. Die Chromsäure gibt die Hälfte ihres Sauerstoffs, also $1^1/_2$ Atom ab, und diese oxydiren das Oxydul von 3 Atomen Eisen. Der Factor des Eisens für Chromgelb ist also $\frac{161{\cdot}81}{84} = 1{\cdot}926$. Für absolut reines Chromgelb würden $\frac{3 \text{ Atome Eisensalz}}{161{\cdot}81}$ oder die 3·63 fache, in jedem Falle die vierfache Menge Eisensalz genügen, bei den geringeren Sorten entsprechend weniger. Es ist aber eine besondere Schwierigkeit, das Chromgelb vollständig zu zersetzen, ohne dass gelbe Punkte am Boden des Glases liegen. Nach vielfachen Versuchen fand ich den folgenden Gang am passendsten. Das abgewogene Chromgelb wird mit der ebenfalls abgewogenen Menge Eisensalz und etwas Wasser in eine Kochflasche gebracht, und zugleich eine ansehnliche Menge Granate oder dicke Glasperlen beigegeben. Man schüttelt tüchtig um, damit das Chromgelb zu einem feinen Schlamme vertheilt werde; dann fügt man Salzsäure und Wasser hinzu, und verschliesst die Flasche mit einem Kautschukventil, wie dasselbe S. 181 beschrieben und abgebildet ist. Man bringt dies Gemenge rasch zum Kochen, um alle Luft zu verdrängen, und stellt das Glas in ein Sandbad, um es nach Be-

Digitized by Google

dürfniss lange genug erwärmen zu können. Da die Zersetzung nur langsam vor sich geht, so war der Ausschluss der Luft nothwendig, ohne welchen auch Eisenoxydul sich auf Kosten der Luft oxydirt haben würde. Am Boden des Glases erkennt man, ob noch unzersetztes Chromgelb vorhanden ist. Das ausgeschiedene Chlorblei zeigt in der Eisenchloridlösung auch eine gelbliche Farbe, die aber leicht von der des Chromgelbes zu unterscheiden ist. Wenn Alles aufgeschlossen und zersetzt ist, kühlt man ab, verdünnt die Flüssigkeit in einem Becherglase, in dem man zugleich die Granaten abspült, und misst das übrig gebliebene Eisensalz mit Chamäleon oder chromsaurem Kali rückwärts.

1 g reines chromsaures Bleioxyd wurde in dieser Art mit 4 g Eisendoppelsalz digerirt, verdünnt und erforderte 7·2 cbcm empirischer Chamäleonlösung zu bleibender Röthung. Die 4 g Eisensalz sind $= \frac{4}{7}$ = 0·591 g Fe; davon gehen ab die 7·2 cbcm Chamäleon mit 0·072 g Fe; es bleiben also 0·519 g Fe und diese mit 1·926 multiplicirt geben 0·999594 g Chromgelb statt 1 g.

Die Bestimmung des schwefelsauren Bleioxydes im Chromgelb wird wohl selten ausgeführt, kann aber durch Kochen mit gemessenem oder gewogenem kohlensauren Natron und Rückmessung des nicht zersetzten im Filtrat vorgenommen werden.

Alaunerde.

Die Alaunerde ist ein erdiges Gemenge von fein vertheiltem Schwefelkies, Thon und Braunkohle.

Man pulverisirt die zu untersuchende Probe, trocknet sie im Wasser- oder Sandbade bei 110° C. und bringt die Substanz in ein weithalsiges, mit gut schliessendem Stopfen versehenes Glas, aus welchem man die einzelnen Proben abwägt.

1. Bestimmung des Schwefels.

Man vermischt 1 g Alaunerde mit 5 bis 6 g eines Gemenges von gleichen Atomen reinen kohlensauren Kalis und Natrons (etwa 4 Thle. kohlensaures Kali und 3 Thle. kohlensaures Natron) und 1 g chlorsauren Kalis; dieses Gemenge erhitzt man in einem Platintiegel, bis es mit merkbarem Zischen (Kohle) anfängt zersetzt zu werden, vermindert das Feuer,

Digitized by Google

bis dies vorüber ist, hebt den Deckel ab und gibt in das schwärzliche Gemenge kleine Mengen chlorsauren Kalis, bis die Masse eine rothbraune Farbe angenommen hat. Die Masse schäumt etwas auf, spritzt aber nicht. Gegen Ende gibt man starkes Feuer, damit Alles ruhig fliesse. Der Tiegel sammt Inhalt wird in heisses destillirtes Wasser gelegt, und nach der Auflösung filtrirt und vollkommen ausgesüsst. Nun wird die Bestimmung der Schwefelsäure durch gemessene Mengen Normal-Chlorbaryumlösung vorgenommen, nachdem man das kohlensaure Alkali eben mit reiner Salzsäure gesättigt hat und der Ueberschuss des Chlorbaryums mit der entsprechenden Chromlösung nach Wildenstein zurückgemessen (s. S. 418).

2. Eisenbestimmung.

Das Filtrum aus der vorigen Operation, welches das Eisenoxyd von 1 g Alaunerde enthält, wird getrocknet, im Platintiegel zu Asche verbrannt und dann im Tiegel in starker reiner Salzsäure das Eisenoxyd gelöst. Das Eisenchlorid wird mit Zink behandelt und mit empirischer Chamäleonlösung gemessen.

3. Thonerdebestimmung. Mit der Eisenbestimmung vereinigt.

Man fällt die salzsaure Eisenlösung aus der vorigen Operation zuerst mit Ammoniak, wäscht aus, glüht und bestimmt das Gewicht von Eisenoxyd und Thonerde zusammen. Nun löst man die geglühte Masse in starker Salzsäure, bestimmt das Eisen allein mit Zink und Chamäleon und zieht das Eisenoxyd von dem Gesammtgewicht ab, wodurch man die Thonerde erhält. Oder man bestimmt die Thonerde allein, nach C. Mohr: Man verwandelt das Eisenchlorid in concentrirter Lösung durch Zusatz von Jodkalium und Kochen in Oxydul, übersättigt dann mit Aetzkali und Cyankaliumlösung, wodurch das Eisen in Blutlaugensalz übergeht. Ammoniak oder Salmiak fällt dann die Thonerde allein.

4. Die organischen Bestandtheile.

Eine organische Analyse ist bei diesem Körper kaum angezeigt. Es genügt, wenn man die Summe der organischen Stoffe, die Braunkohle sind, bis auf ein Procent genau weiss.

Man wäge einige Grammen der trocknen Alaunerde ab, bringe sie in einen Platintiegel und erhitze, bis keine Flamme oder Rauch mehr zwischen dem Deckel herausdringt. Nun lässt man einen sehr schwachen Strom Sauerstoffgas durch die Spitze eines Löthrohres, welches mit dem Mundende durch eine Kautschukröhre mit dem Gasometer in Verbindung steht und mit der Spitze durch ein Loch eines aufgesetzten Deckels von Eisenblech oder Glimmer geht, hineinströmen. Der Tiegel wird lebhaft glühend. Wenn er bei äusserer Erhitzung und gelindem Sauerstoffstrom nicht

Digitized by Google

stärker glüht, als in der Flamme selbst, so ist die Verbrennung beendigt. Es wird sehr wenig Sauerstoff verzehrt. Nach dem Erkalten bestimmt man den Gewichtsverlust. Derselbe ist jedoch etwas zu gross, weil der Schwefel verbrannt und an dessen Stelle weniger Sauerstoff getreten ist. Ohne Anwendung von Sauerstoff mischt man das Pulver mit einer gewogenen Menge ($^1/_4$ bis $^1/_2$) reinen und wasserleeren Eisenoxydes und glüht in einer flachen Platinschale. Das Eisenoxyd befördert die vollständige und rasche Uebertragung des Sauerstoffs (Graeger).

Den Schwefelgehalt kennt man aus der Analyse und ebenso den Eisengehalt. Man berechnet, wie viel das vorhandene Eisen Sauerstoff aufnimmt, um in Oxyd überzugehen; dieses wird vom Schwefel und der Rest vom Glühverlust im Sauerstoff abgezogen. Der letzte Rest gibt die organische Substanz.

Thon.

(Kaolin, Pfeifenthon, Walkererde etc.)

Al_2O_3, $2SiO_2$, $2HO$.

Natürliche wasserhaltige Thonerdesilicate aus krystallinischen Silicaten durch Kohlensäure entstanden. Sie bilden die Grundlage der Töpferkunst vom rothen Ziegel bis zum echten Porzellan.

Die natürlichen Thone werden von Säuren wenig angegriffen, wohl aber wenn sie längere Zeit einer nicht zu starken Rothgluth ausgesetzt waren. Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch Glühen des bei 100° C. getrockneten Thones und Bestimmung des Verlustes. Die Analyse bezieht sich immer auf den wasserleeren Thon. Da viele Thone Quarze, Mineralien und andere Beimengungen enthalten, so werden sie zu technischen Zwecken immer geschlämmt und wieder getrocknet untersucht. Der geglühte Kaolin oder Thon wird in einer Platinschale mit reiner Schwefelsäure und wenig Wasser vermischt und bedeckt längere Zeit erhitzt, so dass die verdunsteten Flüssigkeiten von dem aufgelegten Uhrgase wieder herabfallen. Dadurch wird die Einwirkung der starken Säure verlängert. Nach einer Stunde hebt man den Deckel ab und lässt die Flüssigkeit bis zum Verjagen eines Theiles Schwefelsäure eingehen. Nach einigem Erkalten verdünnt man mit Wasser und erhitzt bis zum Auflösen der schwefelsauren Salze. Man filtrirt in eine 200-cbcm-Flasche. Auf dem Filtrum bleibt die reine Kieselerde, welche in bekannter Weise gewogen wird.

Digitized by Google

100 cbcm obiger Flüssigkeit bringt man mit reinem Zink zusammen, um das Eisen zu bestimmen. Nach vollständiger Reduction (5 bis 6 Stunden) misst man mit $^1/_{10}$ empirischer Chamäleonlösung aus.

Aus der anderen Hälfte fällt man Thonerde und Eisenoxyd kochend mit Ammoniak, wäscht aus und bestimmt dem Gewichte nach. Das berechnete Eisenoxyd zieht man davon ab.

Im Filtrat sucht man Kalk durch oxalsaures Ammoniak und wenn solcher vorhanden, bestimmt man den ausgewaschenen Niederschlag mit empirischer Chamäleonlösung (S. 197). Im Filtrat vom oxalsauren Kalk können noch Bittererde und Alkalien vorhanden sein. Man dampft zur Trockne ab und glüht, nimmt wieder in Wasser auf und dampft noch einmal zur Trockne in einer kleinen Platinschale. Aus dem Gewichte des Restes von schwefelsauren Salzen entnimmt man, ob es möglich ist, noch Kali und Magnesia zu bestimmen (s. S. 663).

Steinkohle.

Die Prüfung derselben bezieht sich auf ihre absolute Heizkraft und ihre Verwendbarkeit zu besonderen Zwecken. Die Heizkraft hängt wesentlich von Aschenmenge ab, denn Alles, was nicht als Asche zurückbleibt, ist brennbar.

1. Feuchtigkeit.

Fein zerriebene Steinkohle wird in einer Schale im Sandbade auf 110 bis 120° C. erwärmt und wenn eine darauf gelegte Glasplatte nicht mehr beschlägt, der Gewichtsverlust bestimmt. Normaler Gehalt 2 bis 3 Proc.; höchster 5 bis 6 Proc.

2. Koksausbeute.

Die zu feinem Pulver zerriebene Steinkohle wird, nicht über 1 g, in einem geräumigen Platintiegel erst langsam, dann stärker bis zum Entzünden der Gasarten zwischen Tiegel und Deckel erhitzt und so lange im Feuer gelassen, bis weder Flammen noch Rauch mehr heraustreten, dann nach dem Erkalten gewogen. Bei stark aufblähenden Kohlen muss der Tiegel 30 bis 40 mm Höhe haben. Die Koke darf den Deckel nicht berühren. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss man bei allen Versuchen denselben Tiegel, dieselbe Entfernung des Tiegelbodens von

Digitized by Google

der Brennermündung und dieselbe Flammenstärke beibehalten, auch das Kohlenpulver immer durch dasselbe Sieb gehen lassen.

3. Asche.

Da die Koke äusserst schwer verbrennlich ist, so benutzt man die Erfahrung, dass backende Kohlen durch eine vorgängige gelinde Erhitzung ihr Backvermögen verlieren. Die Verbrennung geschieht in einem flachen Platinschälchen mit ebenem Boden. Das vorläufige Erhitzen geschieht auf einer kleinen ringförmigen Flamme von Gas oder Weingeist, oder auf einer langsam zur Rothglühhitze gebrachten kleinen Eisenplatte, worauf die Platinschale steht. Nach halb- bis einstündiger Wirkung verstärkt man allmälig die Flamme, nachdem man die Platinschale auf einen dünnen Triangel gesetzt hat, wobei die Veraschung ohne vorherige Backung und bei vorsichtiger Steigerung der Hitze ohne Spritzen und Stäuben geschieht.

Die Arbeit wird erheblich abgekürzt, wenn man gleich im Anfang das Kohlenpulver mit Alkohol befeuchtet und diesen abbrennt, sowie diese Operation mehre Male wiederholt. Das Verbrennen der Kohle erfordert eine lange andauernde und sehr hohe Temperatur, welche durch eine Weingeistflamme kaum hervorgebracht werden kann. Wo die Arbeit öfter vorkommt, würde sich ein Muffelofen empfehlen, dessen Muffel durch Steinkohlenfeuer geheizt wird.

Sehr zweckmässig kann man die Veraschung durch Sauerstoff vornehmen. Die Kohle in der flachen Platinschale wird, wie oben, langsam angewärmt, um das Verkoken zu vermeiden; dann wird die Platinschale mit einer Glimmerplatte bedeckt, durch deren Mitte eine fein ausgezogene Glasröhre oder die Spitze eines Löthrohres geht, dessen Mundstück mit einem Gasometer in Verbindung steht. Der Sauerstoff geht durch eine Schwefelsäureflasche, um ihn zu trocknen und die Stärke des Stroms beurtheilen zu können. Wenn der Sauerstoff in die Schale eintritt, die noch auf der Flamme steht, entsteht unter der Löthrohrspitze ein leuchtender Punkt, der allmälig in einen leuchtenden Ring übergeht, sich bis an den Rand der Masse fortsezt und dann verlischt. Die Verbrennung ist sehr vollständig und in kurzer Zeit vollendet. Das Löthrohr, auf dessen Spitze die Glimmerplatte fest aufgesteckt ist, wird von einem passenden Statif (Retortenhalter) getragen, auf welchem es sich bis gerade zur Berührung der Platinschale hinabschieben lässt. Für 1 g Steinkohle hat man $1^1/_2$ bis 2 Liter Sauerstoff nothwendig. Den Sauerstoffstrom muss man so reguliren, dass in der Schale kein Sprühen oder Spritzen stattfindet. Die Glimmerplatte erlaubt, den Vorgang genau zu beobachten.

4. Schwefel.

Dieser Körper ist in der Steinkohle als Schwefelkies enthalten, der nicht gleichmässig vertheilt ist, sondern sich in Schlieren und Adern,

Digitized by Google

häufig sichtbar, vorfindet. Seine Bestimmung hat nur dann einen Werth, wenn man eine richtige Probe aus grösseren Massen gewogen hat. Zur Bestimmung der Menge wird jetzt meistens die von Eschka [1]) angegebene Methode benutzt. 1 g der möglichst fein geriebenen Probesubstanz wird mit 1 g gebrannter Magnesia und 0·5 g entwässerten kohlensauren Natrons innig gemischt, und in einem unbedeckten schief liegenden Platintiegel über der Lampe in der Art erhitzt, dass blos die untere Hälfte des Tiegels ins Glühen kommt. Die Verbrennung dauert $^3/_4$ bis 1 Stunde, wenn zuweilen mit einem Platindraht umgerührt wird. Nach dem Verbrennen der Kohle wird die pulverige Masse mit Bromwasser digerirt, filtrirt, ausgewaschen und die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum in bekannter Weise nach Gewicht bestimmt.

Soll Koke auf Schwefel geprüft werden, so muss sie äusserst fein gepulvert sein, ohne welches die Verbrennung sehr lange dauert. In Platintiegeln dauert die Verbrennung ebenfalls sehr lange. Eine andere von A. Sauer [2]) angegebene Bestimmung des Schwefels besteht im Verbrennen im Sauerstoffstrom und Auffangen der Brennprodukte in bromhaltiger Salzsäure. Ein Theil Schwefelsäure bleibt auch in der Asche stecken und es ist kein Grund vorhanden, dieselbe getrennt zu bestimmen, da sie von derselben Quelle herrührt.

Endlich ist auch zur vollständigen Kenntniss einer Steinkohle die organische Verbrennungsanalyse mit Sauerstoff ausgeführt worden, wobei jedoch die schweflige Säure hinderlich ist, indem sie im Kohlensäureapparat aufgefangen wird und eine zweite Bestimmung nöthig macht. Absolut werthlos in der Steinkohle sind der Sauerstoff und die unverbrennlichen Aschenbestandtheile. Der Stickstoff würde eine besondere Bestimmung erfordern, wenn sich ein Interesse daran knüpfte. Es wird deshalb gewöhnlich Sauerstoff und Stickstoff zusammen nach Abzug von Kohlenstoff und Wasserstoff aufgeführt. Aus der blosen Analyse einer Steinkohle lässt sich ihre Verwendbarkeit zu besonderen Zwecken weniger sicher beurtheilen, als durch einen selbst rohen Verbrennungsversuch im Heerde.

Braunkohle, Torf.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit hat keinen dauernden Werth, da diese beiden Brennstoffe an der Luft Feuchtigkeit aufnehmen und verlieren, gleichsam Hygrometer sind. Grössere Mengen (10 g) der gepulverten

[1]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 13, 344.
[2]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 12, 32.

Digitized by Google

Stoffe werden gewogen und in einer Platin- oder dünnen Porzellanschale im Sandbade bis 120° C. erhitzt, bis eine aufgelegte kalte Glasplatte keinen Beschlag mehr zeigt. Frisch geförderte Braunkohlen enthalten oft 30 bis 40 Proc. Wasser, an der Luft gelegene 20 bis 25 Proc., wechselnd nach der Jahreszeit und dem Lagerort.

Asche. 5 g trockne Braunkohle als grobes Pulver werden erst in einer Platinschale abgebrannt unter Anzünden der übelriechenden Gase, dann an offener Luft zu Asche verbrannt. Nichts beweist mehr, dass Steinkohlen und Braunkohlen gar keine Beziehung zu einander haben, als ihre ungleiche Verbrennlichkeit. Die Braunkohle und der Torf verbrennen bei mässiger Hitze sehr leicht und hinterlassen eine stäubige Asche, theils aus Silicaten, theils aus kohlensaurem Kalk bestehend. Die Asche muss man auf Procente der trocknen Substanz beziehen, weil die Feuchtigkeit so wechselnd ist. Die Kleinheit der Aschenmengen bestimmt vorzugsweise allein den Werth der Braunkohle.

Trennungen der Bittererde und Alkalien.

Der gewöhnliche Verlauf der Mineralanalyse, wobei keine seltenen Stoffe vorkommen, ist der, dass man nach Abscheidung der Kieselerde aus dem salzsauren Filtrat Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak fällt, diese nachher wieder löst und trennt, im Filtrat vom Eisenoxyd den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak fällt und dann noch die Alkalien und Bittererde in der Lösung behält. Dampft man nun ein und zerstört durch Glühen die Ammoniaksalze und die Oxalsäure, so behält man die Alkalien und Bittererde. Diese sind entweder als schwefelsaure Salze oder als Chlormetalle vorhanden und darnach sind die Trennungsmethoden verschieden.

A. Aus der schwefelsauren Verbindung.

1) Man fällt mit essigsaurem Baryt, wodurch die Schwefelsäure entfernt wird, und erhält die Salze im Filtrat als essigsaure. Durch Eindampfen und Glühen gehen diese in kohlensaure über. Die Alkalien zieht man zuerst mit Wasser aus und die Bittererde dann mit verdünnter Schwefelsäure und fällt sie daraus mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak.

2) Einfacher: Man fällt mit Barytwasser in kleinem Ueberschuss,

Digitized by Google

dampft zur Trockne ab, wobei sich der übrige Baryt kohlensauer ausscheidet und hat im Filtrat die Alkalien allein; Baryt und Bittererde trennt man mit Schwefelsäure.

3) Man wägt im Zustande neutraler Sulfate, löst und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile; in dem einen bestimmt man die Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak; im anderen das Kali mit Chlorplatin; das Natron wird aus der Differenz berechnet (Scheerer).

4) C. Rabe (Fresen. Zeitschrift 4, 415) schlägt vor, die Sulfatlösung nicht zu theilen, sondern das Kali mit Chlorplatin zu fällen (und Schwefelsäure?), das Filtrat zur Abscheidung des Kalirestes nochmals einzudampfen, die Lösung durch Salmiak vom Platinchlorid zu befreien, die Bittererde mit phosphorsaurem Natron zu fällen und das Natron aus der Differenz zu bestimmen(?).

B. Aus der Chlorverbindung.

5) Glühen unter Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak, wodurch die Bittererde in kohlensaure übergeht und unlöslich wird, die Alkalien aber löslich bleiben, Trennung durch Wasser. Bei einigen Grammen Substanz sind acht Glühungen nothwendig.

6) Nach Berzelius: Glühen der Chlorverbindung mit Quecksilberoxyd, wodurch Chlormagnesium zersetzt wird, die Chloralkalien aber unverändert bleiben. Trennung durch Wasser.

7) Nach Laspeyres (Fresen. Zeitschr. 4. 415): Durch blosses anhaltendes Glühen. Sehr langweilig und zuletzt ungenügend.

8) Nach Mitscherlich: Durch mehrmaliges Eindampfen mit Oxalsäure und Glühen, wodurch beide als Carbonate übrig bleiben, welche durch Wasser getrennt werden.

9) Nach Heintz: Fällen der Bittererde mit Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak. Der Niederschlag gibt die Bittererde ganz. Aus dem Filtrat die Phosphorsäure mit essigsaurem Blei, das Blei mit kohlensaurem Ammoniak fällen; das Filtrat eindampfen und die Alkalien ferner trennen.

10) Nach Sonnenschein (Pogg. 74, 313): Durch 10 Minuten langes Kochen mit kohlensaurem Silberoxyd; gibt kohlensaure Alkalien und Bittererde; die ersten werden mit Wasser ausgezogen, die Bittererde mit Salzsäure und dann beliebig bestimmt.

11) Nach v. Schaffgotsch (Pogg. 104, 482) durch eine concentrirte Lösung von reinem und kohlensaurem Ammoniak. Das Fällungsmittel besteht aus etwa 200 cbcm Ammoniak von 0·96 specif. Gew. und 210 g anderthalbkohlensaurem Ammoniak in 1 Liter. Neutrale Bittererdesalze werden anfangs von dem Fällungsmittel, welches in ziemlichem Ueberschuss angewendet wird, kaum getrübt und diese Trübung löst sich noch einmal auf. Nach einiger Zeit bilden sich körnige Krystalle von kohlensaurem Bittererde-Ammoniak ($NH_4O, CO_2 + MgO, CO_2 + 4HO$),

Digitized by Google

welche in dieser Flüssigkeit so gut wie unlöslich sind. Man lässt über Nacht stehen, bringt den Niederschlag auf ein Filtrum, indem man die durchgelaufene Flüssigkeit benutzt, um den Rest der Krystalle auf das Filtrum zu spülen. Die durchlaufende Flüssigkeit wird von phosphorsaurem Ammoniak nicht im geringsten getrübt, enthält also keine Spur von Bittererde mehr. Man lässt vollkommen ablaufen und süsst dann mit dem Fällungsmittel aus. Ein Gemenge von schwachem Weingeist und etwas Ammoniak hat ebenfalls keine lösende Wirkung und lässt sich aus einer kleinen Spritzflasche sehr gut zum Aussüssen verwenden. Die grosse Unlöslichkeit des kohlensauren Bittererde-Ammoniaks beruht auf der bedeutenden Kohäsion. Ehe dies eingetreten ist, war es in ziemlicher Menge in der Flüssigkeit gelöst; liegt es aber einmal auf dem Filtrum, so widersteht es den Lösungsmitteln kräftig. Es hat in seiner Bildung und Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit dem bekannten phosphorsauren Doppelsalz, setzt sich an gestrichene Stellen des Glases ebenso in dicken Krusten an, die nachher abfallen, und löst sich in schwachen Säuren leicht auf.

Zu den beiden Alkalien Kali und Natron verhält es sich nicht ganz gleich. Die Aehnlichkeit des Kalis mit dem Ammoniak bewirkt, dass auch ein Theil Kali sich als homologes Doppelsalz, als kohlensaure Kali-Bittererde mit absetzt. Es muss deshalb die geglühte Bitterde, wenn Kali in dem Gemenge war, noch einmal mit Wasser ausgezogen und das Filtrat der Hauptflüssigkeit zugesetzt werden. Natron wird nicht mit niedergeschlagen, weshalb in diesem Falle die Trennung scharf ist.

Diese Methode hat vor den anderen angeführten den wesentlichen Vorzug, dass man keinen fremden Körper mehr auszuscheiden hat, wie oben bei 1) und 2) den Baryt, bei 9) die Phosphorsäure und das Bleisalz, bei 10) kleine Mengen Silber.

Die Bestimmung der Bittererde ist genügend scharf. 2 g Bittersalz gaben 0·330 g Bittererde und 4 g ergaben 0·662 g, statt 0·3252 und 0·6504.

Mineralische Rohsäuren.

1. Rohe Salzsäure.

Man lasse aus einer richtigen Pipette 10 cbcm der Salzsäure in ein genau tarirtes 200-cbcm-Glas und wäge aus. Das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt, gibt das specifische Gewicht. Dann fülle man mit Wasser bis an die Marke an und schüttele um.

Digitized by Google

a) 50 cbcm dieser Flüssigkeit herausgenommen und mit Normal-Kali oder reducirter Barytflüssigkeit auf Blau titrirt gibt die Säurewirkung vom vierten Theil der obigen Gewichtsbestimmung überhaupt. Dieselbe Flüssigkeit, wenn mit Baryt gemessen, mit einigen Tropfen reiner Salzsäure roth gemacht, erhitzt und filtrirt, gibt gewogen schwefelsauren Baryt der Schwefelsäure entsprechend. Der schwefelsaure Baryt × 0·343 gibt wasserleere Schwefelsäure, und diese × 0·911 gibt die entsprechende Menge Salzsäure; oder kürzer, beide Verhältnisse multiplicirt (0·911 × 0·343 = 0·3125), so gibt der schwefelsaure Baryt × 0·3125 unmittelbar die entsprechende Menge wasserleerer Salzsäure.

Wird die Gesammtsäurewirkung auf wasserleere Salzsäure berechnet (die Cubikcentimeter Normal × 0·03646), so hat man davon die letzt gewonnene Menge Salzsäure abzuziehen und den Rest auf Procente zu berechnen.

b) Wenn die Salzsäure die gelbe Eisenchloridfarbe zeigt, so kann sie keine schwefelige Säure enthalten. Wenn die verdünnte Salzsäure von Chamäleon sogleich gefärbt wird, so kann sie auch kein Eisenoxydul enthalten. Die Bestimmung des Eisenoxydes oder Chlorids ist in vielen Fällen nicht ausführbar, ohne sehr grosse Mengen Salzsäure anzuwenden. Eine deutlich gelb gefärbte rohe Salzsäure in der obigen zehnfachen Verdünnung gab weder mit Rhodankalium eine rothe Färbung, noch mit Blutlaugensalz eine blaue. Mit Zink reducirt gaben zwei Tropfen hundertstel empirischer Chamäleonlösung Farbe. Die Säure mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt gab keinen schwarzen Niederschlag, nicht einmal eine grüne Färbung. Ich neige mich deshalb der Ansicht, dass man die Farbe der Salzsäure als Analyse ansehen muss und dass die gelbe Farbe öfter gar nicht von Eisenchlorid herrührt. Das Eisenchlorid kann mit der Salzsäure nicht destilliren und zuletzt nur aus den thönernen Bobons herrühren, muss also im Laufe der Fabrikation immer abnehmen.

c) Arsen. Man verdünne eine grössere Menge Salzsäure mit der 6- bis 8 fachen Menge Wasser, leite Schwefelwasserstoff in die nur $^1/_3$ gefüllte Flasche und lasse unter Glasstopfenverschluss längere Zeit warm stehen. Der Absatz, welcher immer freien Schwefel enthält, wird auf einem Filtrum ausgewaschen, dann mit Ammoniak in eine leichte Platinschale filtrirt und zur Trockne abgedampft, wobei Schwefelarsen übrig bleibt, wenn Arsen vorhanden war. Uebrigens ist die blose Nachweisung von Arsen ohne Gewichtsbestimmung schon genügend zur Beurtheilung oder Verurtheilung.

2. Rohe Schwefelsäure.

Das specifische Gewicht in einer Pyknometerflasche genommen, genügt für die Stärke. Arsen wird wie bei Salzsäure ermittelt und bestimmt. Eisenoxyd und Blei sind immer in kleinen Mengen vorhanden und werden zu praktischen Zwecken niemals bestimmt.

Digitized by Google

3. Salpetersäure, Scheidewasser.

Die Stärke kann acidimetrisch mit Normal-Kali oder Baryt gemessen werden. Das specif. Gewicht ist auch hier gewöhnlich maassgebend. Salpetrige Säure wird durch Chamäleon nach S. 209 bestimmt. Chlor wird nach Sättigung mit reinem kohlensauren Natron mit $^1/_{10}$ Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmt.

Wasserglas.

Flüssiges.

1. Man wägt eine kleine Menge in einer Platinschale genau ab, verdampft das Wasser mit einer kleinen Flamme, zuletzt aber so stark, dass eine aufgelegte kalte Glasplatte nicht mehr beschlägt und auch alles Knistern aufgehört hat. Der Rest stellt eine schwammartig aufgetriebene Masse dar. Der gewogene Rest gibt durch Berechnung die Procente an wasserleerer Substanz und Wasser.

2. Man wägt eine zweite Menge ab, verdünnt dieselbe stark mit heissem Wasser, setzt etwas geröthete Lackmustinctur zu und titrirt mit Normalsalzsäure auf zwiebelroth. Man berechnet daraus das Natron, wenn nur dies vorhanden, nach Nro. 2 der Tabellen (S. 100). Dies gibt das wasserleere Natron, berechnet in Procenten. Man zieht den procentischen Natrongehalt von den Procenten an fester Substanz ab, und erhält daraus die Kieselerde.

Beispiel: 3·300 g Natronwasserglas hinterliessen geglüht 1·080 g Rest = 32·72 Proc. Substanz und 67·28 Proc. Wasser.

4·3 g Wasserglas erforderten 10·2 cbcm Normalsalzsäure = 0·3162 g = 7·35 Proc. Natron; diese von 32·72 Proc. Substanz abgezogen, lassen 25·37 Proc. Kieselerde. Es sind also erhalten worden:

Natron	7·35
Kieselerde . . .	25·37
Wasser	67·28
	100·00

Digitized by Google

Flüssiges Wasserglas kann keine Erden oder Metalloxyde enthalten, deren Silicate unlöslich sind. Festes Wasserglas muss erst fein gepulvert und durch Kochen gelöst werden und wird dann durch eine Titrirung mit Normalsalzsäure vollständig analysirt, falls nur ein Alkali vorhanden ist. Sollte Kali bestimmt werden, so muss erst die Kieselerde durch Eindampfen mit Salzsäure ausgeschieden, und dann im Filtrat das Kali des Chlorkalium in bekannter Weise bestimmt werden.

Harn.

Die meisten der quantitativen Bestimmung fähigen Bestandtheile des Harns können maassanalytisch bestimmt werden. Es gibt Fälle, wo man nur einen Bestandtheil zu bestimmen wünscht (das Kochsalz bei Nervenfiebern), meistens werden die drei Bestandtheile Kochsalz, Harnstoff und Phosphorsäure bestimmt. In einzelnen Fällen werden noch einige andere Bestandtheile aufgesucht. Die Menge des gelassenen Harns wird ausschliesslich nur nach Volum angegeben, indem man sich dazu graduirter Zylinder bedient, die nöthigenfalls mehrmals ausgeleert werden. Aus diesem Grunde werden die Bestandtheile auch nur auf Volum reducirt, weil man den Vortheil hat, die einzelnen Mengen Harn geradezu aus einer Bürette auslaufen lassen zu können, und die Gewichtsbestimmung eines einzelnen Körpers, auf das ganze gelassene Volum reducirt, sogleich die ganze ausgeschiedene Menge eines einzelnen Körpers für den Tag oder die gelassene Menge Harn ergibt. Da das Ansaugen des Harns in Pipetten etwas Unangenehmes hat, so bedient man sich zum Messen einer in der Etagère stehenden Bürette von 50 bis 60 cbcm. Inhalt, die in fünftel Cubikcentimeter getheilt ist.

Der zur Analyse bestimmte Harn wird zweckmässig vor dem Versuche filtrirt, weil die auch in jedem gesunden Harn befindlichen Epithelialzellen die Erscheinungen trüben und spätere Filtrationen erschweren. Man habe also mit dem filtrirten Harn eine Bürette gefüllt und gehe zur Analyse über.

1. Kochsalzbestimmung.

Wenn man den Chlorgehalt des Kochsalzes im Harn direct durch Zehntel-Silberlösung unter Zusatz von neutralem chromsauren Kali als

Digitized by Google

Indicator bestimmen will, so bemerkt man gegen Ende der Operation nicht jenes plötzliche Eintreten der rothen Färbung, wie bei reinen Salzen, sondern die Farbe geht durch zunehmendes Gelb so allmälig in die röthliche über, dass zwei Beobachter um namhafte Volumtheile der Maassflüssigkeit von einander abweichen. Directe Versuche mit reiner Kochsalzlösung unter Zusatz von phosphorsaurem Natron und dann von Harnstoff zeigten, dass diese beiden Bestandtheile des Harns nicht die Ursache der abweichenden Erscheinung sind. Es scheint ziemlich festzustehen, dass die Extractiv- und Farbestoffe des Harns, über deren Natur man so wenig weiss, die Veranlassung zu der erwähnten trüben Erscheinung geben.

Der Farbstoff des Harns lässt sich durch keines der bekannten Entfärbungsmittel, wie Kohle, Thonerde, Kalkmilch, entfernen, und es musste ein Verfahren gesucht werden, denselben auf eine leichte Weise zu zerstören. Es geschieht dies am leichtesten durch Eindampfen und Erhitzen mit Salpeter.

Wenn man 5·85 cbcm Harn aus einer getheilten Pipette abfliessen lässt, und darin durch eine zuverlässige Methode mit Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmt, so sind die Cubikcentimeter der verwendeten Silberlösung Gramme Kochsalz im Liter. Die Zahl 5·85 cbcm ist nämlich der zehnte Theil des Atomgewichtes des Kochsalzes, und nach dem Systeme der Titrirmethode wird die Substanz immer im Gewichte des zu suchenden Körpers angewendet (S. 51).

Man lässt aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheilten Pipette die 5·85 cbcm Harn in eine kleine Schale (am besten aus Platin) ablaufen, setzt 1 g chlorfreien Salpeter hinzu, dampft die kleine Menge rasch (3 bis 4 Minuten) zur Trockne ab, und erhitzt bei allmälig gesteigerter Hitze, bis die Kohle sich oxydirt und der Rest ein geschmolzenes farbloses Salz darstellt. Wenn man langsam arbeitet, so findet kaum eine Lichterscheinung statt. Eine Schale verdient den Vorzug vor einem Tiegel, weil in letzterem die Masse zu hoch steigt und leicht kleine Verpuffungen eintreten. Eine Silberschale würde auch anwendbar sein, sogar eine eiserne; eine Porzellanschale lässt sich nicht leicht zu der nöthigen Hitze bringen. Die Menge des zugesetzten Salpeters ist bei weitem grösser, als zur Verbrennung der Kohle nöthig ist, da schon 0·2 g Salpeter hinreichen. Allein je richtiger das Atomverhältniss genommen wird, desto heftiger ist die Deflagration, so dass der überschüssige Salpeter nur zur Mässigung der Hitze hinzugefügt wird. Die Salzmasse löst man in wenig Wasser. Sie bedarf keiner Filtration. Da durch die Zersetzung des Salpeters kohlensaures Kali entsteht, die Titrirung des Chlors am deutlichsten aber in einer neutralen Flüssigkeit auftritt, so sättigt man dies kohlensaure Alkali durch Hinzufügen von salpetersaurem Kalk, wodurch kohlensaurer Kalk gefällt wird, der in der Flüssigkeit bleiben kann. Man setzt einige Tropfen chromsaure Kalilösung hinzu, und bestimmt den Chlorgehalt in bekannter Weise.

Digitized by Google

Ein und derselbe Harn zeigte nach diesem Verfahren einen Chlorgehalt, welcher durch die Zahlen 11·8, 11·9, 11·85 cbcm gemessen wurde, also einen Kochsalzgehalt von 11·8, 11·9, 11·85 g Chlornatrium im Liter, während der natürliche Harn ohne Glühung 13·1 und 12·8 g zeigte. Man ersieht hieraus die Grösse des Fehlers, den man ohne die Zerstörung der Farbstoffe begeht, abgesehen von der Unsicherheit in der Beurtheilung.

Nimmt man 10 cbcm Harn und 1 g Salpeter, so berechnet man das Chlornatrium nach den Tabellen und erhält dann gleich den Kochsalzgehalt im Liter, wenn man mit 100 multiplicirt. Es ist empfohlen worden, den Harn durch Auflösen von Alaun und Fällen mit Barytwasser oder kohlensaurem Natron zu entfärben und dann die Chlormessung mit $^1/_{10}$ Silber vorzunehmen. Ich fand, dass die Entfärbung sehr unbedeutend ist, dass die Flüssigkeit nachher noch schäumt, und dass der Farbenübergang undeutlich bleibt. Zudem hat man eine Filtration nothwendig. Die Abdampfung von 10 cbcm Harn mit Salpeter und Verglühung bedarf keiner Filtration und die ganze Operation ist in 15 Minuten vollendet. Sie gibt viel rascher ein absolut scharfes Resultat, als die frühere Methode von Liebig mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Liebig's Ann. 85, 297).

2. Harnstoffbestimmung.

a. Ohne Korrection.

Man lässt 10 cbcm Harn aus der Bürette in ein Becherglas ausfliessen, bringt sie unter die Bürette mit der empirischen salpetersauren Quecksilberoxydlösung (Seite 440) und lässt so lange davon hinzu, bis eine kleine auf ein Uhrglas gegossene Menge Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron eine gelbliche Färbung erzeugt. Dies tritt erst nach einiger Zeit ein, weshalb man das Uhrglas, ohne durch Rütteln zu mischen, eine Zeit lang ruhig hinstellt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung durch 10 dividirt geben die Procente Harnstoff.

b. Mit Korrection.

Die Gegenwart von Kochsalz und Phosphorsäure macht einen kleinen Fehler, weil diese Stoffe ebenfalls mit der Quecksilberoxydlösung in Wechselwirkung treten. Man muss deshalb diese beiden Stoffe vor der Harnstoffbestimmung entfernen.

Man mische 50 cbcm Harn, den man aus der Bürette ausfliessen lässt, mit 50 cbcm Barytwasser, schüttele um und filtrire. Von dem Filtrat nehme man 20 cbcm = 10 cbcm Harn, stumpfe das freie Barythydrat mit einigen Tropfen Salpetersäure ab und versetze sie mit so viel Zehntel-Silberlösung, wie aus der vorher ausgeführten Kochsalzbestimmung zur

Digitized by Google

vollständigen Fällung des Kochsalzes nöthig ist. Man weiss, wie viel Silberlösung man auf 5·85 cbcm Harn verbraucht hat, und berechnet die Menge für 10 cbcm Harn durch eine Proportion. Diese Flüssigkeit braucht man nicht zu filtriren, sondern bringt sie mit dem Chlorsilber unter die Quecksilberbürette und bestimmt den Harnstoff in der bekannten Weise. Da kohlensaures Natron nicht auf Chlorsilber wirkt, so ist dessen Anwesenheit nicht schädlich.

Der Unterschied beider Analysen ist häufig sehr unbedeutend.

Chlorsilber wird von Barythydrat in gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von Harnsäure. Wenn man 10 cbcm Kochsalzlösung mit 10 cbcm Silberlösung zersetzt, was genau aufgeht, und fügt Barytwasser hinzu, so bleibt das Gemenge weiss. Fügt man jetzt Harnsäure hinzu, so schwärzt es sich sehr bald von metallischem Silber und das Filtrat enthält wieder Chlor. Die Harnsäure, als sauerstoffbegieriger Körper, veranlasst diese Zersetzung, gerade wie Chlorsilberlösung und kohlensaures Natron sich allein nicht zersetzen, wohl aber wenn Traubenzucker dazu kommt. Aus diesem Grunde wurde oben das Abstumpfen des Barythydrates empfohlen.

3. Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn macht darum weniger Schwierigkeit, weil Eisenoxyd und Thonerde nicht vorhanden sind. Am besten scheidet man die Phosphorsäure aus 100 cbcm Harn durch sogenannte Magnesiamixtur, ein klares Gemenge von Chlormagnesium, Salmiak und Ammoniak ab. Das Bittererdedoppelsalz sondert sich leicht ab, und Harnsäure und Extractivstoffe bleiben wegen des Ammoniaks gelöst. Nach vollständigem Absetzen giesst man klar ab, bringt den Rest auf ein Filtrum und wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag ist ganz weiss, und alle färbenden Bestandtheile finden sich im Filtrat. Man hat es nun in der Hand, den Niederschlag durch Glühen und Verbrennen des Filtrums in gewöhnlicher Weise zu bestimmen oder zu titriren. Will man die Phosphorsäure volumetrisch bestimmen, so dient dazu dieser gereinigte Niederschlag, der sich mit Leichtigkeit in Essigsäure auflöst und alsdann die richtige Auflösung liefert, aus der man die Phosphorsäure mit essigsaurem Uranoxyd oder essigsaurem Bleioxyd fällen kann. Man spritzt den Niederschlag in ein Becherglas und wäscht das Filtrum mit Essigsäure nach. Am leichtesten bestimmt man die Phosphorsäure aus dem Bittererde-Niederschlag nach Stolba durch Ausmessen mit titrirter Salzsäure. (Siehe Anhang).

Digitized by Google

4. Kalk.

Man versetze 100 cbcm filtrirten Harn mit Essigsäure und dann mit oxalsaurem Ammoniak, lasse in der Wärme absetzen, filtrire, wasche aus, und bestimme die Oxalsäure mit empirischem Chamäleon:

$$Fe \times 0{\cdot}5 = CaO.$$

Hat man das Chamäleon auf krystallisirte Oxalsäure gestellt, so ist $Kalk = \frac{Oxalsäure \times 28}{63}$, also $Oxalsäure \times 0{\cdot}444 = Kalk$.

5. Eisen.

Man dampfe 100 cbcm Harn ein und verbrenne den Rest in einem Platintiegel unter Zuwerfen von salpetersaurem Ammoniak, die geglühte Masse ziehe man mit Salzsäure kochend aus, bringe die Lösung (filtrirt oder nicht) auf Zink und bestimme Eisen mit Chamäleon. Metallisches Eisen liest man an der Bürette ab und dies mit 10 multiplicirt und mit 7 dividirt gibt Eisenoxyd.

6. Harnsäure.

Man versetze 300 cbcm Harn mit 5 cbcm englischer Schwefelsäure, lasse einen oder einige Tage möglichst kalt stehen, giesse die Flüssigkeit sanft vom Niederschlage ab, füge etwas kaltes Wasser hinzu und giesse nochmals ab. Den Niederschlag löse man in wenig warmem Kali, verdünne, setze viel Schwefelsäure zu und bestimme die Harnsäure mit Chamäleon.

$$Fe \times 1{\cdot}21 = C_5HN_2O_2, HO.$$

Die Harnsäure wirkt in saurer Lösung auf die Chamäleonlösung ebenso rasch wie Eisenoxydulsalze, während Harnstoff als ein höher oxydirter Körper auf Chamäleon gar nicht wirkt. Der eben mitgetheilte Factor des Eisens ist aus Versuchen mit reiner Harnsäure ermittelt. Wenn die Harnsäure rein ist, so kann ihre Bestimmung mit ziemlicher Schärfe geschehen. Bei der Anwendung der Methode auf Harn kommen zwei Fehlerquellen vor, welche sich glücklicher Weise wechselseitig zum Theil aufheben. Zunächst wird nicht alle Harnsäure durch Schwefelsäure gefällt, und wenn man reine Substanzen angewendet hat, so zerstört die über der ausgeschiedenen Harnsäure stehende Flüssigkeit eine kleine Menge Chamäleon. Sodann werden aber aus dem Harne mit der Harnsäure kleine Mengen Farbstoff gefällt, die ebenfalls etwas Chamäleon entfärben. Der erste Fehler vermindert, der zweite erhöht den Gehalt an Harnsäure. Man wird nicht weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man beide Fehler als sich wechselseitig vermindernd ansieht und ganz

Digitized by Google

unberücksichtigt lässt. Uebrigens hat die Gewichtsbestimmung der ausgeschiedenen Harnsäure dieselben Fehler, die ebenfalls nicht beseitigt werden können.

Zabelin hat (Annal. d. Chem. u. Pharm. 2. Suppl. 313) die blosse Ausscheidung der Harnsäure durch Salzsäure zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, und den Verlust, der durch die Löslichkeit der Harnsäure entsteht, durch eine Korrection beseitigt, indem er für jede 100 cbcm der nach der Filtration und dem Auswaschen gemessenen Flüssigkeit, im Mittel von vielen Bestimmungen, 4·5 mg Harnsäure der gewogenen Menge hinzufügt, dabei aber übersehen, dass Neubauer schon 6 Jahre früher dasselbe Korrectionsverfahren ausgeführt und veröffentlicht hat, welcher Letzterer die mit Zabelin sehr übereinstimmende Korrection von 3·9 mg für je 100 cbcm Flüssigkeit gefunden hatte. Diese Korrection kann beim Arbeiten mit reiner Harnsäure sicher angebracht werden, dagegen weniger bei röthlichem Harn, da sich die Harnsäure fast niemals farblos ausscheidet, also jedenfalls noch mit Farbstoffen behaftet ist. Da aber die Farbstoffe auch Chamäleon entfärben, so habe ich vorgezogen, keine Korrection anzubringen, weil beide Fehler sich bis zu einem gewissen Grade ausgleichen.

Die Harnsäure, C_5HN_2O,HO, ist eine einbasische Säure und stellt im reinen Zustande ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes sehr lockeres Pulver dar. In kaltem Wasser wirkt sie auf Lackmustinctur gar nicht, beim Erwärmen färbt sie die Lackmustinctur wie Kohlensäure. Sie kann nicht alkalimetrisch bestimmt werden.

Von Jodlösung wird sie nicht verändert und der erste Tropfen derselben färbt die beigemengte Stärkelösung blau. In alkalischer Lösung wird Jod eine Zeit lang aufgenommen und die zuerst gebildete blaue Farbe verschwindet wieder. Man bleibt aber zuletzt ganz ungewiss, weil die blaue Farbe erst nach längerer Zeit verschwindet. Man kann daraus schliessen, dass sich organische Verbindungen bilden, die selbst nicht ganz empfindlich gegen freies Jod sind.

Gegen freie Chromsäure ist die Harnsäure unempfindlich in saurer und alkalischer Lösung, ebenso lässt Kaliumeisencyanid keine bestimmte Reaction erkennen.

Eine alkalische Lösung von Harnsäure färbt Chamäleon erst grün, wie Zucker und andere Körper, und setzt ein Manganoxyd als braunes Pulver ab, so dass nur die Bestimmung durch Uebermangansäure in saurer Lösung übrig blieb. Die Zahlen bei reiner Harnsäure stimmen ziemlich gut mit einander.

7. Freie Säure.

Man messe 100 cbcm Harn ab, bringe sie unter die Bürette mit Normalkali, lasse dies tropfenweise einfliessen und prüfe durch Streichen mit einem Glasstabe oder einer Federfahne über violettes Lackmuspapier,

Digitized by Google

bis dies leicht gebläuet wird. Die Zahlen sind unter gleichen Verhältnissen vergleichbar. Da man die Natur der freien Säure nicht kennt, so kann man das Normalkali nicht auf eine bestimmte Säure berechnen. (Vergl. S. 162).

8. Ammoniak.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Harn bietet wegen der gleichzeitigen Gegenwart von Harnstoff, welcher durch die Einwirkung von Alkalien selbst zersetzt wird, eine eigene Schwierigkeit. Der Harnstoff wird von ätzenden Alkalien in der Wärme leicht zersetzt, aber nicht in der Kälte, während die Ammoniaksalze schon vollständig in der Kälte zersetzt werden. Nach der Methode von Schlösing wird der Harn mit etwas Aetzkali gemischt, mit einer flachen Schale, welche eine gemessene Menge einer normalen Säure enthält, zugleich unter eine dicht schliessende Glasglocke gestellt und längere Zeit darunter stehen gelassen. Es verdunstet hier das Ammoniak aus dem Harn und wird von der Säure absorbirt. Diese sättigt sich zum Theil. Man bestimmt den nicht gesättigten Theil der Säure mit Normalkali und findet so den gesättigten durch Abzug, welcher das Aequivalent des Ammoniaks ist. 1 cbcm Normalsäure = 0·017 g Ammoniak. Die grösste Schwierigkeit besteht darin, dass man nicht wissen kann, ob die Zersetzung und Absorption durch die Säure vollständig vor sich gegangen ist. Hebt man die Glocke auf, so ist der Versuch unterbrochen und kann nicht weiter fortgesetzt werden. Erwärmen darf man den Teller der Glocke auch nicht, weil sonst Ammoniak austritt. Ja schon der wechselnde Barometerstand und Temperatur des Apparates können dasselbe bewirken.

Ein Vorschlag zur schnelleren Beendigung der Operation bestände darin, durch den mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzkali versetzten Harn einen Strom atmosphärischer Luft zu saugen, und das Ammoniak in dieser Luft durch einen Absorptionsapparat mit normaler Salzsäure zu absorbiren. Den Harn dürfte man auch bis 30 oder 40° R. erwärmen. Die gemessene vorgeschlagene Säure rückwärts gemessen gäbe die Menge der durch das Ammoniak gesättigten Säure.

Bei näherer Betrachtung der eigenthümlichen Zersetzung des Harnstoffs und der Ammoniaksalze gelang es, eine directere und viel einfachere Bestimmung des Ammoniaks aufzustellen.

Wenn Ammoniaksalze mit fixen Alkalien zersetzt werden, so geht die Säure an das Alkali, und das Ammoniak entweicht im Kochen. Wenn die ausbrechenden Wasserdämpfe keinen Ammoniakgehalt mehr durch geröthetes Lackmuspapier zu erkennen geben, ist die Zersetzung vollendet und das zugesetzte Alkali hat eben so viel an Alkalität verloren, als dem entwichenen Ammoniak entsprach. Wird Harnstoff durch Kochen mit Aetzkali zersetzt, so entweicht ebenfalls Ammoniak, aber das Kali bleibt als kohlensaures Kali zurück und hat nichts an seiner Alkalität eingebüsst. Es ist also ganz gleichgültig, ob bei der Destillation des Harns

Digitized by Google

mit Aetzkali der Harnstoff zersetzt wird oder nicht. Wir messen nicht die Alkalität des entweichenden Ammoniaks, welches zum Theil vom Harnstoff kommt, sondern nur die übrigbleibende Alkalität des gemessenen Alkalis. Die Operation führt sich in der folgenden Art aus.

100 cbcm Harn werden mit Aetzkali und Betupfen von violettem Lackmuspapier nach Nr. 7 des vorliegenden Artikels genau gesättigt. Man bringt den Harn in eine Kochflasche, welche das Fünffache dieses Volums Inhalt haben muss, setzt 10 cbcm Normalkali zu und bringt ihn vorsichtig zum Kochen. Anfänglich ist der Harn besonders geneigt zum Blasenwerfen und Uebersteigen. Zusatz von etwas Paraffin verhindert dies. Ist diese Periode vorbei, so kocht er ruhig, ohne überzusteigen. Es entwickeln sich ammoniakalische Wasserdämpfe, welche man durch eine in einem Stopfen sitzende ausgezogene Glasröhre entweichen lässt. Sobald die Dämpfe nicht mehr ammoniakalisch reagiren, lässt man etwas erkalten und giesst den noch warmen Harn in ein hohes Becherglas, bringt dies unter eine Bürette mit Normalsalzsäure und stumpft das noch freie Kali ab. Man prüft wegen der Farbe des Harns durch Bestreichen eines violetten Lackmuspapiers. Sobald dies keine Veränderung mehr zeigt, ist die Messung beendigt. Man zieht die gebrauchten Cubikcentimeter Normalsalpetersäure von den 10 cbcm Normalkali ab, und berechnet den Rest auf Ammoniak:

1 cbcm Normalkali = 0·017 g Ammoniak.

Versuch. 100 cbcm Harn erforderten zur Sättigung der freien Säure 0·6 cbcm Normalkali. Es wurden nun noch 10 cbcm Normalkali zugefügt und der Harn damit abgekocht. Zur Sättigung des überschüssigen Kalis wurden verbraucht 3·5 cbcm Normalsalzsäure. Es waren also 6·5 cbcm davon gesättigt. Diese mit 0·017 multiplicirt geben 0·1105 g oder Procent Ammoniak.

Eine Wiederholung derselben Analyse mit demselben Harn, wobei sehr lange gekocht wurde, gab 3·4 cbcm Normalsalzsäure zur Sättigung des nicht abgestumpften Kalis. Es kamen also 6·6 cbcm Normalkali zur Berechnung = 0·1122 Proc. Ammoniak.

Diese Methode ist leichter auszuführen, als die von Schlösing; man kann die Beendigung der Zersetzung an einem sicheren Zeichen erkennen und dieselbe beliebig herbeiführen.

Rautenberg (Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 63) hat die obige Methode näher geprüft und sie mit den Resultaten der Schlösing'schen verglichen. Er fand, dass die beschriebene Methode im Vergleich zu jenen von Schlösing und Boussingault constant einen Ammoniaküberschuss und zwar meistens einen sehr bedeutenden gibt. Er findet den Grund dieses Ueberschusses mit Wahrscheinlichkeit darin, dass gewisse ursprünglich neutrale „Extractivstoffe" des Rinderharns durch die Einwirkung der Alkalien in Producte saurer Natur übergeführt werden, und hält die Methode für Rinderharn nicht für anwendbar. Auf der anderen Seite liegt auch kein Beweis vor, dass durch das Schlö-

Digitized by Google

sing'sche Verfahren sämmtliches Ammoniak ausgetrieben und gewonnen werde. In der 2. Auflage des Commentars zur preussischen Pharmacopoe habe ich (II, 77) nachgewiesen, dass bei gleichen Theilen Salmiak und Aetzkalk, also bei 2 At. Kalk, und Abdestilliren bis zur Trockne sich noch Salmiak unzersetzt im Rückstand befand. Bei dem Schlösing'schen Verfahren lässt sich auch die Probe nicht anstellen, denn bei stärkerem Erwärmen, was grundsätzlich vermieden wird, zersetzen sich auch Harnstoff und andere Körper [1]).

9. Freie Kohlensäure.

Man erhitzt eine gemessene Menge Harn in einer Kochflasche und saugt mittelst eines Aspirators einen Strom atmosphärischer Luft, der durch eine Glaubersalzkalkröhre gegangen ist, durch den stark erwärmten Harn und dann durch Barytwasser in eine Knieröhre.

Der gefällte kohlensaure Baryt wird mit heissem Wasser ausgewaschen und alkalimetrisch mit Normalsäure gemessen, oder in Salzsäure gelöst und zur Trockne gebracht, und das Chlor mit Silber bestimmt. Setzt man dem Harne einige Tropfen Essigsäure zu, dass er sauer reagirt, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben.

10. Kali und Natron.

Eine gemessene Menge Harn wird mit Barytwasser vollkommen präcipitirt, dann mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak geglüht. Der Rückstand wird kochend mit Salzsäure ausgezogen, filtrirt, zur Trockne gebracht, noch einmal gelöst, filtrirt mit Auswaschen und nach scharfem Trocknen das Gewicht der Chlormetalle bestimmt. Man löst in destillirtem Wasser auf, setzt einige Tropfen chromsaures Kali hinzu und bestimmt durch Zehntel-Silberlösung das Chlor, was man am Eintreten der röthlichen Färbung erkennt. Aus dem Chlorgehalt und der Summe der beiden Chlormetalle bestimmt man nach Seite 398 das Kali und Natron. Die etwa übrig gebliebene kohlige Masse kann man im Tiegel noch einmal glühen, um sie einzuäschern.

[1]) Ein Versuch, das Ammoniak durch Fällung zu bestimmen, hat kein brauchbares Resultat gegeben. Bittersalz und phosphorsaures Natron lassen sich ohne Fällung mischen. Es war also denkbar, dass man mit diesem Gemenge das Ammoniak aus einer neutralen Verbindung herausschlagen könne. Ein Gemenge von Bittersalz, phosphorsaurem Natron und etwas Salmiak gab keinen Niederschlag. Es wurde nun doppelt kohlensaures Natron zugesetzt, wodurch sich die Flüssigkeit trübte, aber bald wieder aufhellte. Nach einiger Zeit hatten sich deutliche Krystalle von dem Doppelsalz abgesetzt, aber nicht vollständig, denn das Filtrat gab mit dem Nessler'schen Reagenz noch eine starke Fällung eines rothbraunen Niederschlags. Wurde zu dem Gemenge der drei Salze verdünntes Aetzkali gesetzt, so schied sich das Doppelsalz und Bittererdehydrat aus, aber auch hier war das Filtrat nicht frei von Ammoniak.

Digitized by Google

was jetzt viel leichter geschieht, um zu sehen, ob noch feuerbeständige Reste vorhanden sind.

Durch das Barytwasser wurden Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk, Bittererde und Eisenoxyd gefällt, durch das kohlensaure Ammoniak der überschüssige Baryt. Es konnten also im Filtrat nur die Salze der fixen Alkalien und des Ammoniaks vorhanden sein mit den organischen Stoffen, welche durch die spätere Glühung zerstört wurden.

Da die indirecte Analyse leicht Veranlassung zu grösseren Fehlern gibt, als die directe Ausmessung und Wägung eines Körpers, und da die Bestimmung des Natrons wegen des Kochsalzgenusses keinen Werth hat, so ist es zweckmässig, die Bestimmung des Kalis allein vorzunehmen, und dazu die Platinmethode oder die Weinsteinmethode (S. 153) zu wählen.

11. Harnzucker.

Man vermischt eine gemessene Menge Harn mit etwas Kalkmilch, verdünnt ihn zu seinem doppelten Volum und filtrirt. Das Filtrat kommt in die Blasebürette (S. 20, Fig. 32). In einer Porzellanschale löse man eine Portion weinsaures Kupferoxyd, welche für 0·5 g oder 1 g reinen Stärkezucker titrit ist (S. 448), in Aetznatron auf, erhitze bis nahe zum Kochen und lasse nun den Harn hinzu, bis die bekannte Erscheinung der Entfärbung eingetreten ist. Das verbrauchte Volum Harn, welches wegen seiner Verdünnung nur der Hälfte natürlichen Harns entspricht, enthält alsdann 0·5 oder 1 g Zucker, wonach man den Procentgehalt berechnet; oder man fälle eine gemessene Menge Harn mit der alkalischen Kupferlösung und bestimme das Kupferoxydul mit Chamäleon nach S. 226.

12. Jod.

Dieser Körper kann nur im Harn enthalten sein, wenn er durch Arzneien, Bäder oder Einreibungen in den Körper gelangt ist. In den meisten Fällen genügt es, die Gegenwart des Jods durch eine der vielen Methoden [1]) nachzuweisen, wenn man erkennen will, ob Jod überhaupt in den Körper gekommen sei, was bei Bädern und Einreibungen allein zweifelhaft sein könnte. Will man das Jod quantitativ bestimmen, so ist zu bemerken, dass es sich hier durch Eisenchlorid nicht ausscheiden lässt, da auch andere Stoffe im Harn das Eisenchlorid reduciren, wie die Harnsäure. Es ist am zweckmässigsten, eine gemessene Menge Harn mit

[1]) Das Jod kann ausgeschieden werden 1. durch Chlor, 2. Brom, 3. unterchlorigsaure Salze, 4. salpetrige Säure, 5. Eisenchlorid, 6. Chromsäure, und erkannt werden 1. durch Stärke, 2. durch Chloroform, 3. durch Schwefelkohlenstoff, 4. durch Benzin etc. Dies gibt allein 24 Methoden, das Jod nachzuweisen.

Digitized by Google

kohlensaurem Kali einzudampfen und durch Schmelzen die organischen Körper zu zerstören, den Rückstand mit Wasser auszuziehen und mit Eisenchlorid und Salzsäure zu destilliren. Im Destillat kann man dann das Jod durch Stärke und Zehntel oder Hundertstel unterschwefligsaures Natron bestimmen.

13. Summe der festen Bestandtheile.

Dieselbe lässt sich nicht durch Eindampfen im Wasserbade oder einem trocknen Luftstrome bestimmen, weil sich gegen Ende Harnstoff zersetzt, Ammoniak entweicht, ja unter Umständen sogar kohlensaures Ammoniak sublimirt. Neubauer (Fresen. Zeitschr. 1, 166) hat diese Frage erschöpfend behandelt, und zu Normalbestimmungen eine sehr mühsame Methode angewendet, wo das entweichende Ammoniak von Säuren aufgesammelt und durch Rückmessung alkalimetrisch bestimmt wird. Indem man es auf Harnstoff reducirte und dem übrigen Rest zufügte, erhielt man die Summe der Bestandtheile. Neubauer hat diese mühsame Arbeit unternommen, um die Beziehungen zum specifischen Gewichte des Harnes festzustellen, wodurch dann Anderen die Mühe derselben Arbeit erspart bleibt, weil man aus dem specifischen Gewichte die Summe der festen Bestandtheile berechnen kann. Er fand nun übereinstimmend mit einer früheren Arbeit von Häser, dass, wenn man das specifische Gewicht des Harnes auf 4 Decimalen bestimmt, die drei letzten Decimalen mit 0·233 multiplicirt annähernd die Summe der Bestandtheile in 1000 Theilen geben. Wäre zum Beispiel das specifische Gewicht = 1·0160 gefunden worden, so würden die drei letzten Ziffern als Ganze genommen und mit 0·233 multiplicirt die Summe geben: $160 \times 0{\cdot}233 = 37{\cdot}28$. Der Versuch hatte 37·4 gegeben, oder 3·74 Proc. Für das specifische Gewicht 1·0137 wäre $137 \times 0{\cdot}233 = 31{\cdot}92$; der Versuch hatte 32·55 gegeben.

Da sich aus der Summe der Bestandtheile medicinisch nicht viel machen lässt, und wissenschaftlich noch weniger, so dürfte man sich bei diesem einfachen Verfahren beruhigen.

14. Specifisches Gewicht.

Auf einer guten Wage bringt man ein leeres Glas von genügendem Inhalt ins Gleichgewicht, das Glas links, das Gleichgewicht rechts. Man lässt nun die mit Harn bis an die Marke gefüllte 100-cbcm-Pipette in das leere Glas auslaufen und bestimmt das Gewicht in Grammen. Das Komma um zwei Stellen links gerückt, gibt das specifische Gewicht.

Man kann natürlich auch jede andere gute Pipette anwenden. Eine gute empfindliche Spindel mit dünner Senkröhre und dickem Körper gibt am einfachsten eine genügend scharfe Angabe.

Digitized by Google

15. Harnsedimente.

a. Freie Harnsäure.

Das Bestimmen des Gewichtes eines solchen Sedimentes ist misslich. Man bestimmt am einfachsten die Harnsäure selbst, löst den Niederschlag in wenig heissem Aetzkali, verdünnt bis zu 300 cbcm, nimmt 50 oder 100 cbcm heraus, versetzt sie mit viel Wasser und überschüssiger Schwefelsäure und bestimmt die Harnsäure mit Chamäleon.

b. Enthält dieser Niederschlag saures harnsaures Natron, so reagirt seine Asche alkalisch. Man trennt das Sediment durch Abgiessen der Flüssigkeit, glüht und verwandelt in Asche. Diese löst man in Wasser, filtrirt, wenn sich die Lösung nicht klar abgiessen lässt, und bestimmt die Alkalität mit Normalsalzsäure und Kali.

c. Oxalsaurer Kalk, Maulbeersteine.

Wenn das Sediment sich in verdünntem Aetzkali nicht löst, so ist es keine Harnsäure. Nach dem Auswaschen giesst man reine Schwefelsäure hinzu, löst, verdünnt mit Wasser und bestimmt die Oxalsäure mit Chamäleon (S. 197). Aus einem anderen Theile stellt man durch Glühen kohlensauren Kalk dar, befeuchtet ihn mit Wasser und prüft, ob er alkalisch reagirt. Im Falle dies stattfindet, zieht man ihn mit Wasser aus und bestimmt den Rest wie kohlensauren Kalk mit Normalsalzsäure und Kali.

d. Phorphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Wenn man die Natur des Absatzes durch Reactionen erkannt hat, so genügt es die Phosphorsäure zu bestimmen. Das Doppelsalz ist sehr leicht in Essigsäure löslich, und kann aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak wieder gefällt werden. Man hat alsdann die Wahl, diesen ausgewaschenen Niederschlag nach dem Verbrennen durch Gewicht zu bestimmen oder die Phosphorsäure mit $^3/_{10}$ Bleilösung (S. 430) oder essigsaurer Uranlösung zu bestimmen (vgl. S. 427) oder nach Stolba mit titrirter Salzsäure zu messen.

Sollte gleichzeitig Kalk vorhanden sein, so kann dieser durch Oxalsäure in essigsaurer Lösung gefällt und durch Chamäleon bestimmt werden; aus dem Filtrat vom oxalsauren Kalk kann die Bittererde mit Ammoniak als Doppelsalz gefällt und nach dem Auswaschen bestimmt werden.

Digitized by Google

e. Harnsaures Ammoniak.

Das Ammoniak kann man durch Destillation mit Aetzkali, Auffangen des Destillats in einer gemessenen Menge Normalsalzsäure und Rückwärtsbestimmen der noch nicht gesättigten Salzsäure bestimmen; die Harnsäure in der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit durch Verdünnen, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Bestimmen der Harnsäure mit Chamäleon (s. oben Nr. 6).

Indigo.

Die Bestimmung des Indigos auf seinen Handelswerth ist eine rein technische Operation ohne alle wissenschaftliche Ansprüche. Sie entspricht aber ihrem Zwecke, wenn sie das Quantum desjenigen Stoffes vergleichsweise angibt, welcher in der Technik allein Bedeutung hat, nämlich des blauen Farbestoffs. Alle bis jetzt angewendeten und die vorliegende von mir angegebene Methode [1]) beruhen auf Entfärbung des Indigo durch Zerstörung desselben. Meistens zersetzt man den Indig durch Chlor; bei Chamäleon geschieht es mit Sauerstoff. Dies ist jedoch ganz gleichgültig und es kommt nur darauf an, welche Methode am leichtesten zu guten, unter sich übereinstimmenden Resultaten führt.

Tröpfelt man in eine schwefelsaure Indiglösung von bedeutender Verdünnung Chamäleonlösung, so bemerkt man im ersten Augenblicke wegen der Intensität der Farbe keine Veränderung, allmälig aber geht die blaue Farbe in die grüne über und diese wird heller, indem sich ein brauner Ton beimengt; lässt man nun Chamäleon unter beständigem Umschwenken tropfenweise hineinfallen, so verschwindet mit einem Male der letzte Stich von Grün, und ein schmutziges Gelb, bei grösserer Concentration ein schwaches Braun, ist an die Stelle getreten. Die Operation ist nun vollendet. Gibt man mehr Chamäleon hinzu, so wird die Farbe noch eine Zeit lang heller, allein die rothe Farbe des Chamäleons tritt noch lange nicht ein, weil die aus dem Indig entstandenen organischen Körper noch viel Chamäleon zerstören können, ohne selbst merkbare Erscheinungen darzubieten. Man hat also bei dieser Operation das Verschwinden der blauen und grünen Tinten, nicht aber das Eintreten der rothen Farbe des Chamäleons abzuwarten. Und darin liegt auch die

[1]) Dingler's polytechn. Journal, 132, 363.

Digitized by Google

Berechtigung des Schlusses, dass die Färbekraft des Indigs proportional sei der zu seiner Zerstörung nöthigen Menge Chamäleonlösung, weil nur der Farbstoff zerstört wird. Um eine solche Bestimmung auf absolutes Maass zurückzuführen, hätte man nur noch die Beziehung der empirischen Chamäleonlösung zu reinem Indigblau festzustellen.

Es tritt jedoch bei allen diesen auf Zerstörung der Farbe gerichteten Erscheinungen eine Schwierigkeit ein, welche den Resultaten eine gewisse Unsicherheit und Willkürlichkeit gibt. Der Farbstoff ist allerdings der zerstörbarste Theil des Gemenges, allein bei nicht vollständiger Durchdringung beider Flüssigkeiten wirkt sowohl das Chlor als das Chamäleon auch auf andere Stoffe, mit denen es in Berührung kommt. Bei starkem Schütteln während des Mengens braucht man weniger Entfärbungsmittel, als wenn man schwach schüttelt, weil im letzteren Falle vor vollständiger Zerstörung des Farbstoffs auch andere Stoffe angegriffen werden, und sogar der entfärbte Farbstoff weiter gechlort oder oxydirt wird.

Von einer schwefelsauren Indiglösung wurden 50 cbcm herauspipettirt und unter starkem Schütteln mit Chlorwasser, welches aus einer Bürette ausfloss, gemengt. Es waren 46·7 cbcm Chlorwasser gebraucht worden. Es wurden nun wieder 50 cbcm derselben Indiglösung genommen und 46·7 cbcm Chlorwasser hinzugelassen, dann das Glas verschlossen hingestellt und erst nach einigen Minuten umgerüttelt. Die Flüssigkeit war jetzt noch ganz blau, und um sie wie die erste Probe zu entfärben, mussten noch 10·8 cbcm Chlorwasser hinzugelassen werden. Es ist klar, dass man bei verschiedener Manipulation des Mischens jede Zahl zwischen 46·7 und 57·5 cbcm hätte erhalten können, und bei noch langsamerem Mischen weit über 57·5 cbcm hinaus. Es muss deshalb bei allen derartigen Versuchen eine ganz gleiche Manipulation beobachtet werden, und bei den noch immer verschiedenen Zahlen ist offenbar die niedrigste der Wahrheit am nächsten. Es bleibt aber immer die Entfärbungsmethode bei Indigo eine der am wenigsten sicheren maassanalytischen Methoden und dürfte auch nicht leicht gründlich verbessert werden können, ausser wenn man einen Stoff entdeckte, welcher nur den blauen Farbstoff veränderte, wozu wenig Hoffnung vorhanden ist.

Der zu prüfende Indig muss unter allen Umständen in schwefelsaurer Lösung sein. Der im Wasser vertheilte Indig gibt gar keine deutlich wahrnehmbare Farbenveränderungen und erfordert viel mehr Entfärbungsmittel als der wirklich in Lösung befindliche.

Von einer schwefelsauren Indiglösung, welche 1 g Indig im Liter enthielt, wurden 50 cbcm durch 46·7 cbcm Chlorwasser entfärbt.

Als 1 g Indig in 1 Liter Wasser fein aufgeschlämmt war, konnten zu 50 cbcm frisch geschüttelter Flüssigkeit 94 cbcm Chlorwasser zugegeben werden, und noch erschien die Flüssigkeit trüb blau. Sie roch durchdringend nach Chlor und war noch nicht entfärbt. Chamäleon wirkt besser; es entfärbt auch suspendirten Indig vollständig, allein es geht eine weit grössere Menge darauf.

Digitized by Google

Es ist deshalb die vollständige Aufschliessung des Indigs in Schwefelsäure die erste unerlässliche Bedingung, und ob diese von den früheren Bearbeitern dieser Probe überall vollkommen erreicht worden sei, finde ich nirgendwo deutlich ausgesprochen. Es ist bekannt, dass, wenn man noch so fein gepulverten Indig mit Schwefelsäure behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser sich immer ein ungelöster Rest vorfindet, der sich im Glase absetzt oder auf dem Filtrum bleibt. Bei ungleicher Feinheit des Pulvers ist dieser Umstand allein schon hinreichend, die ganze Methode unsicher zu machen, denn der nicht gelöste Theil entgeht gänzlich der Chlorwirkung. Um eine vollständige Vertheilung des Indigs zu erhalten, hat man den Indig in einem Mörser mit Schwefelsäure abgerieben. Dieses ist jedoch nicht genügend, denn ausserdem, dass die Schwefelsäure durch Wasseranziehung ihre lösende Kraft bald verliert, drückt sich der Indig auch durch das Pistill fest auf den Boden des Mörsers auf und entgeht durch seine schlüpfrige Konsistenz ganz der Vertheilung. Spült man einen solchen Mörser mit Wasser aus, so bleiben die festgedrückten Theile am Boden sitzen und geben bei künstlicher Ablösung mit der Fahne einer Feder eine trübe Lösung.

Bei einer so werthvollen Waare wie Indig ist es zunächst nothwendig, den Wassergehalt genau zu bestimmen, da Indig als pulverige Substanz sehr hygroskopisch ist. Es hat dies eine gewisse Aehnlichkeit mit der Seidenkondition in Krefeld und Elberfeld, wo der Wassergehalt der rohen Seide von vereideten Beamten analytisch genau festgestellt wird. Man könnte das Verfahren entsprechend Indig-Kondition nennen. Eine genau gewogene Menge des rohen Indigs wird nach dem Verfahren von S. 68 mit Auflegen einer Glasplatte, bis kein Beschlag mehr eintritt, vorsichtig bei 110° bis 120° C. ausgetrocknet und der Gewichtsverlust bestimmt.

Um den Indig vollständig mit der Schwefelsäure in Berührung zu bringen und bei abgehaltenem Luftzutritt beliebig lange zerdrücken zu können, bedient man sich mit dem besten Erfolg der folgenden Methode.

Man wägt 1 g feingepulverten Indig genau ab, bringt ihn in ein mit Glasstopfen gut verschliessbares, etwa 120 cbcm haltendes trockenes Glas, worin sich 60 bis 80 g kleine Granaten befinden. Diese Steine werden in Böhmen aus dem Granatfels herausgemahlen und zum Tariren verwendet. Man kann sie pfundweise in Apparatenhandlungen zu sehr billigem Preise erhalten. Man vertheilt das Indigpulver erst trocken durch kräftiges Umschütteln und gibt dann 12 bis 15 g koncentrirte Schwefelsäure mit etwas Nordhäuser Vitriolöl, was gemessen 7 bis 8 cbcm ausmacht, hinzu, setzt nun den Glasstopfen fest auf und schüttelt kräftig mit den Granaten um. Es findet dadurch die vollständigste Vertheilung statt, und wenn man das Glas 6 bis 8 Stunden bei dann und wann wiederholtem Schütteln an einen mildwarmen Platz stellt, so ist die Auflösung, soweit sie überhaupt möglich ist, erfolgt. Man öffnet nun die

Digitized by Google

Flasche, füllt sie halb mit Wasser und giesst nach gehörigem Umschwenken in eine Literflasche ab. Die Granaten verhindern hier die augenblickliche Vermischung von Schwefelsäure und Wasser und dadurch auch die zu starke Erhitzung des Glasbodens. Es ist dabei nie eine Flasche gesprungen. Durch öfteres Auswaschen der Granaten bleiben dieselben bald von allem Indig befreit zurück. Die Literflasche füllt man bis an die Marke an, vermischt das Gemenge gehörig und lässt die Flasche 6 bis 8 Stunden ruhig stehen, damit sich der nicht gelöste Indig absetze. Dieser wird nämlich von der Chamäleonflüssigkeit sehr langsam oder gar nicht entfärbt, und wenn solcher Niederschlag in die Probe kommt, so ist sie unbrauchbar. Auch kann man nicht durch Filtration die Flüssigkeit klar machen, weil das Filtrirpapier viel Farbestoff bindet, und das Filtrat entschieden schwächer durchgeht. Das Aufschliessen durch Schwefelsäure ist die schwache Stelle der Methode. Schlumberger vermuthet, dass wenn man die 15fache Menge zu Nordhäuser Schwefelsäure anwende, so würde sich keine Phönicinschwefelsäure ausscheiden. Ich fand dies nicht bestätigt, und immer entgeht ein Theil des Indigs der Auflösung. Eine andere Art der Aufschliessung existirt aber nicht. Die Versuche, durch Reduktion zu Indigweiss die Menge des Farbstoffs zu bestimmen, haben zu nichts geführt.

Man hat nun 1 g Indig in 1 Liter gleichmässsig vertheilt und gelöst. Von dieser Flüssigkeit pipettirt man 100 cbcm in ein anderes geräumiges Glas, verdünnt mit 300 bis 400 cbcm warmen Wassers und gibt dann das Chamäleon tropfenweise unter beständigem Umschütteln hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit geht bald in Grün und Braun über. Sobald der letzte Rest von Grün verschwunden ist, liest man die verbrauchte Chamäleonlösung ab und hat Substanz genug, um den Versuch noch neunmal zu wiederholen, wird es aber nur noch einmal thun müssen. Geben beide Versuche übereinstimmende Zahlen, so kann man den Versuch als beendigt ansehen und aufs Ganze schliessen. Man erhält niemals gleichbleibende Zahlen, wenn man ungleich verdünnt. Die verdünnteste Lösung erfordert am wenigsten Chamäleon, weil in der koncentrirteren das Chamäleon örtlich auch mit anderen Stoffen in Wechselwirkung tritt und vernichtet wird, ehe es mit fernerem Farbstoffe zusammenkommt. Verdünnung wirkt also genau so wie starkes Umschütteln. Sie muss immer so weit gehen, dass nach Verschwinden des letzten Stichs in Grün nur ein lichtes Gelb, kein tieferes Braun übrig bleibt. Um nun einen Vergleichsstandpunkt zu haben, müsste man eigentlich reine Indigsubstanz zur Stellung des Titers nehmen. Diese ist jedoch sehr schwierig darzustellen, sowohl durch Reduktion mit Eisenoxydulsalzen als auch durch Sublimation und es ist nicht einmal festgestellt, ob beide ganz dasselbe sind. An dessen Stelle lässt sich mit Leichtigkeit ein höchst gereinigter Indig bereiten. Man pulverisire vom besten im Handel zu habenden Indig eine entsprechende Menge und behandele sie zuerst mit Salzsäure längere Zeit und in der Wärme, dann filtrire man ab und wasche gut

Digitized by Google

aus. Die noch nasse Masse spritze man wieder vom Filtrum und behandele sie mit mässig verdünntem Aetzkali, wodurch eine grosse Menge brauner Farbstoff ausgezogen wird. Diese Arbeiten sind sehr langweilig, weil Indig die Filtra verstopft und sehr langsam ablaufen lässt. Der mit Salzsäure und Aetzkali ausgezogene Indig, vielleicht noch in Verbindung mit einer Aschenbestimmung würde jedenfalls ein weit sichereres Resultat geben, als alle bis jetzt vorgeschlagenen Methoden der Analyse.

Von den anderen Methoden, den Indig auf ein bestimmtes, vergleichbares Maass zurückzuführen, ist jene von Bolley (Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 119, Seite 114) zu erwähnen. Er zerstört den Indig durch eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali, welche er der erhitzten, mit Salzsäure versetzten Indiglösung zufügt. Da sich hierbei Chlor entwickeln muss, welches den Indig zerstört, so sind die Erscheinungen dieselben, wie bei Anwendung von Chlorwasser. Nur erlaubt das chlorsaure Kali, wegen seiner bestimmten Zusammensetzung und sonstigen physischen Eigenschaften, die Menge des Chlors immer zu wissen. Ein Nachtheil ist, dass verdünntes chlorsaures Kali nur in der Wärme oder Siedhitze den Indig zerstört, was Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur thut.

Schlumberger (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 84, Seite 369) titrirt seine Chlorkalklösung mit reinem Indig, den er durch Oxydation einer Indigküpe an der Luft dargestellt hat. Indem er diesen Indig als rein = 100 Proc. annimmt und danach seine Chlorkalklösung abliest, kann er den Verbrauch derselben Chlorkalklösung bei anderen Indigsorten auf reinen Indig berechnen. Da die Chlorkalklösung nicht haltbar ist, so erfordert jeder Versuch nach längerer Zeit eine neue Titrirung mit reinem Indig, welcher ein schwierig herzustellender und theurer Körper ist. Schlumberger nimmt den Schaum von seinen Indigküpen, den er mit Salzsäure und Wasser auswäscht, was aber nicht jedem zu Gebote steht.

Penny (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 128, S. 208) wendet saures chromsaures Kali und Salzsäure zur Entfärbung des Indigs an. Da sich durch Wechselwirkung dieser Stoffe ebenfalls Chlor bildet, so tritt diese Methode in die Reihe der mit Chlor arbeitenden. Sie gehört mit zu den besseren, da das saure chromsaure Kali seinen Titer behält, die Lösung auch zu anderen Arbeiten der Maassanalyse dienlich ist und mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Indig wirkt, was es vor dem chlorsauren Kali voraus hat. Dass das gebildete Chromchlorid eine grünliche Farbe hat, ist ein Nachtheil, welcher das Erkennen erschwert.

Alle Chlormethoden haben die Eigenthümlichkeit des Nachbleichens. Schwach grüne Flüssigkeiten verlieren nach einiger Zeit den Rest der grünen Farbe und erscheinen dann ganz gebleicht; stark nach Chlor riechende Flüssigkeiten sind anfangs noch grün gefärbt. Setzt man einer eben entfärbten Probe frische Indiglösung zu, so wird sie nicht sogleich

Digitized by Google

blau gefärbt, sondern eine namhafte Menge des neuen Zusatzes wird noch entfärbt. Da aus der Oxydation des Indigos immer braun oder gelb gefärbte Stoffe entstehen, so muss man in allen Fällen die Verdünnung so weit treiben, dass die neue Farbe nur sehr unbedeutend erscheint.

Opium, Morphium.

Die Versuche, das Morphium, als den wichtigsten Bestandtheil des Opiums, der Bürette zu unterwerfen, haben kein befriedigendes Resultat gegeben. Die desfallsigen Versuche sind von Kieffer angestellt und in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 103, S. 271) mitgetheilt. Ich habe dieselben wiederholt, und zum Theil sehr abweichende Resultate erhalten.

Bei dem Morphium sind es zwei Eigenschaften gewesen, auf welche sich die einzuschlagenden Methoden gründen sollten: seine Alkalität und seine Zerstörbarkeit durch oxydirende Körper.

Die Alkalität des Morphiums ist so schwach und sein Atomgewicht so hoch, dass von dieser Eigenschaft kein wesentlicher Nutzen gezogen werden konnte. Nach der Formel würde 1 cbcm Normalsäure 0·303 g krystallisirtes Morphium vorstellen, und ein ganzes Gramm Morphium würde nur 3·3 cbcm Normalsäure darstellen. Bei einem dieserhalb angestellten Versuche wurde 0·1 g Morphium in 10 cbcm Normalsalzsäure gelöst und dagegen 9·7 cbcm Normalkali gebraucht, wonach 0·1 g krystallisirtes Morphium = 0·3 cbcm Normalsäure ist. Ebenso wurde 1 g Morphium in 10 cbcm Normaloxalsäure gelöst, und 6·8 cbcm Normalkali dagegen gebraucht, wonach 1 g Morphium = 3·2 cbcm Normalsäure zu stehen käme, was mit der Voraussetzung ziemlich stimmte. Es wäre aber dann die Morphiumbestimmung von allen alkalimetrischen Proben die am wenigsten genaue, weil das Atomgewicht das höchste ist. Uebrigens sieht man den Farbenwechsel mit kohlensäurefreiem Alkali ganz deutlich, und es wäre mit sehr fein getheilten und engen Büretten ein ziemlicher Grad von Genauigkeit zu erreichen.

Einem anderen Gedanken, das Morphium in seinen neutralen Salzen durch seine Wirkung auf Kupferoxyd-Ammoniak zu bestimmen, hat Kieffer keine weitere Folge gegeben, weil, wenn einmal das Morphium als solches oder als reines Salz dargestellt ist, seiner Wägung kein Hinderniss entgegensteht.

Eine andere Reihe von Methoden, das Morphium zu bestimmen, gründet sich auf dessen Oxydirbarkeit durch Sauerstoff abgebende Körper.

Digitized by Google

Das Morphium entfärbt in saurer Lösung die Chamäleonlösung, anfangs rasch, gegen Ende immer langsamer, so dass man die Vollendung der Zersetzung gar nicht mehr beurtheilen kann.

Jodsäure wird von Morphium mit Ausscheidung von Jod zersetzt. Man kann jedoch das Jod mit keinem der bekannten Mittel bestimmen, weil alle reducirenden Körper auch aus der überschüssigen Jodsäure Jod ausscheiden. Nebenbei gesagt ist ein Gemenge von jodsaurem Kali, Schwefelsäure und Stärkelösung das empfindlichste Reagenz für alle reducirenden Wirkungen, indem schweflige Säure, unterschweflige Säure, sogar Salzsäure damit die blaue Jodstärkereaktion hervorbringen.

Ein Agens, womit Kieffer eine Reihe von Versuchen anstellte, ist das Kaliumeisencyanid. Auch dieses Salz wird vom Morphium in seiner alkalischen Lösung zersetzt, und Kieffer glaubte zu finden, dass sich gleiche Atome beider Körper zersetzen und dass die Wirkung augenblicklich wäre. Wenn sich dieses bestätigte, so war darin eine Bestimmung des Morphiums durch Restanalyse gegeben, indem das Kaliumeisencyanid sehr leicht durch Jodkalium und Zinkvitriol in eine äquivalente Menge Jod übergeführt und dieses durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmt werden konnte. Meine Versuche gaben kein günstiges Resultat. Der Anfang der Zersetzung ist zwar augenblicklich, so dass man bald gebildetes Blutlaugensalz nachweisen kann, allein das Ende hängt von der Menge des zugesetzten Kaliumeisencyanids, der Zeit und Erwärmung ab.

Da sich der Salzsäuregehalt des salzsauren Morphiums sehr scharf durch Silberlösung bestimmen lässt, so wurde noch ein Versuch angestellt, durch Bestimmung des Chlors die Menge des Morphiums zu finden.

0·3 g reines salzsaures Morphium erforderten bis zur Escheinung der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds genau 8 cbcm Zehntel-Silberlösung. Diese sind $= 8 \times 0{\cdot}03646 = 0{\cdot}0029168$ g Salzsäure, und dies macht nach der Proportion:

0·3 : 0·029168 = 100 : 9·723 Proc. Salzsäure im salzsauren Morphium.

Die Formel $C_{34}H_{19}NO_6 + ClH + 6\,Aq. = 375{\cdot}46$ gibt $\frac{36{\cdot}46 : 100}{375{\cdot}46}$ = 9·71 Proc. Salzsäure, was mit der gefundenen Zahl sehr gut stimmt.

Es wurde nun 0·1 g Morphium in verdünnter Salzsäure gelöst und in einer Porzellanschale bei milder Ofenwärme zur Trockne gebracht. Es blieb ein firnissartiger fester Körper zurück. Bei seiner Lösung in destillirtem Wasser zeigte er eine etwas saure Reaction. Es wurden ihm einige Tropfen einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron zugesetzt, und mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor gefällt. Es wurden gerade 5 cbcm gebraucht.

0·2 g Morphium in gleicher Art behandelt erforderten 9 cbcm Zehntel-Silberlösung. Man ersieht daraus, dass die Resultate bei Weitem nicht

Digitized by Google

so genau mit einander stimmen, als es die sehr scharfe Silbermethode zulässt. Der Grund davon liegt darin, dass es nicht thunlich ist, das Morphium durch Abdampfen in den Zustand des neutralen Salzes überzuführen. Die ungleiche Menge dabei bleibender Salzsäure hängt von der angewendeten Wärme ab. Auch geben die Zahlen ein zu starkes Resultat.

Nach der Formel $C_{34}H_{19}NO_6 + 2\,Aq. = 303$ entspricht jeder Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung einem zehntausendstel Atom oder 0·0303 g krystallisirtem Morphium. Der erste Versuch gibt 0·1515 g Morphium statt 0·1 g, der zweite 0·2727 g statt 0·2 g. Die deutlich saure Reaktion des Rückstandes erklärt dies zur Genüge. Hätten die Zahlen unter sich gestimmt, so hätte sich ein empirisches Verhältniss feststellen lassen. Da aber dies so wenig, als das richtige atomistische Verhältniss eintraf, so musste die Sache fallen gelassen und bis auf bessere Zeiten zurückgelegt werden.

Seifen.

Bei Bestimmung der Zusammensetzung der Seifen kommt es wesentlich auf die Menge

1. der Fettsäuren,
2. des Alkalis,
3. des Wassergehaltes und fremder Stoffe an.

Man schabe die Seife auf einem Querschnitt des Stückes, so dass man gleich viel von der etwas trockneren Rinde und dem feuchteren Inneren bekommt und wäge davon 10 g ab. Man trockne dieselbe auf einer Papierkapsel, bis zwei hinter einander folgende Wägungen gleiches Gewicht geben, wobei man eine Temperatur von 110 bis 120° C. anwenden kann. Durch den Gewichtsverlust erhält man den Wassergehalt.

Man löse die Seife in einer Porzellanschale in destillirtem Wasser auf, dass sie eine ganz dünne Flüssigkeit gebe. Man lasse jetzt Normalsalzsäure zuletzt tropfenweise zufliessen, bis die Flüssigkeit auf blaues Lackmuspapier einen schwachrothen Fleck macht. Dadurch ist die Menge des Alkalis direct bestimmt.

Die heisse Flüssigkeit lasse man eine Zeit lang kochen, bis die erst trübe Flüssigkeit durch Ausscheidung der Fettsäure-Kügelchen klar geworden ist, und lasse erkalten. Die Fettsäuren schwimmen obenauf, als

Digitized by Google

eine feste Schicht. Man lasse die unterstehende Flüssigkeit in eine Porzellanschale fliessen und wasche mit kaltem Wasser ab. Die Fettsäuren schmelze man bei einer Temperatur von 110 bis 120° C. in der Porzellanschale, bis sie ganz klar erscheinen und keine Wasserdämpfe mehr ausgeben. Hat man die Schale vorher gewogen, so wäge man sie mit den Fettsäuren wieder und erhält durch Abzug des Gewichtes der Schale die Menge der Fettsäuren.

Der Erstarrungspunkt der ausgeschiedenen Fettsäuren gibt annähernd die Abstammung der Seife zu erkennen.

Nach Stöckhardt liegt der Erstarrungspunkt der Fettsäuren bei

reiner Talgseife	bei	44	bis	45° C.
reiner Palmölseife	„	38	„	39
1 Thl. Talg-, ½ Thl. Cocosölseife	„	29	„	30
gleich viel Talg- und Cocosölseife	„	27	„	28
2 Thln. Palmöl-, ½ Thl. Cocosölseife . . .	„	27	„	28
reiner Cocosölseife	„	23	„	24

Sehr zweckmässig ist es nach der Bestimmung des Alkalis der heissen Flüssigkeit eine gewogene Menge Wachs, etwa das Doppelte der Seife, zuzusetzen, durch Schmelzen die Fettsäuren zu vereinigen und dann erstarren zu lassen. Es lassen sich dann die Fettmassen zusammenhängend herausnehmen und in einer kleineren Schale durch Schmelzen bei 120° C. und Abzug des zugesetzten Wachses bestimmen.

Es genügt übrigens, ohne den Wassergehalt zu bestimmen, was auch am wenigsten sicher ist, weil das vollständige Austrocknen der Seifen schwerer ist, als es scheint, die gewogene Seife sogleich zu lösen, das Alkali mit Normalsäure, die Fettsäuren durch Ausscheidung zu bestimmen und den Rest als Wasser und Unreinigkeiten zu berechnen.

Gewöhnlich ist über die Natur des Alkalis kein Zweifel. Man kann jedoch aus der salzsauren Flüssigkeit, welche von den Fettsäuren abgegossen wurde, das Kali bestimmen. Man dampft die Flüssigkeit mit doppelt-weinsteinsaurem Natron im Wasserbade zur Trockne ein, und wäscht die zerriebene Masse mit kalt gesättigter Weinsteinlösung aus. Den ausgewaschenen Weinstein titrirt man mit Normal-Alkali. Ist kein Kali vorhanden gewesen, so löst sich alles in der Weinsteinlösung auf.

Es kann nun noch die Frage gestellt werden, ob die Seife freies kohlensaures Natron enthalte. Um dies zu finden, löse man eine gewogene Menge (10 g) Seife in starkem Weingeist. Löst sich Alles zu einer klaren Flüssigkeit, so ist kein kohlensaures Natron vorhanden gewesen. Bleibt ein Rest ungelöst, so bringt man denselben auf ein Filtrum und wäscht mit Weingeist aus, wobei man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt hält. Zuletzt setzt man ein anderes Glas unter und wäscht mit heissem Wasser aus. Die durchgelaufene Flüssigkeit mit Normalsäure

Digitized by Google

gemessen, gibt die Menge des kohlensauren Alkalis. Unverseiftes Fett kann man durch Aether aus der Seife ausziehen, und nach Verdunstung des Aethers prüfen, ob der Rest auf Papier einen Fettflecken gebe, da der Aether auch etwas Seife auflöst.

Gerbsäure, Tannin.

Viele Pflanzen enthalten schwach saure Körper, welche die Eigenschaft mit einander gemein haben, thierische Häute zu gerben, d. h. sich damit in einer der Haut ähnlichen, aber nach dem Trocknen biegsamen und der Fäulniss in der Nässe widerstehenden Masse, dem Leder, zu vereinigen; sie werden deshalb Gerbsäure, Tannin, genannt. Sie haben einen herben zusammenziehenden Geschmack, röthen Lackmuspapier schwach und fällen Leim aus seinen Auflösungen. Diese Körper sind sehr unter einander verschieden, wenn sie in verschiedenen Pflanzen vorkommen. Sie geben mit vielen Metallsalzen Niederschläge und unter diesen ist der mit Eisenoxyd der bezeichnendste. Viele geben damit schwarze, andere grüne oder graue Niederschläge, und man hat eisenbläuenden und eisengrünenden Gerbstoff unterschieden, was jedoch nicht viel besagen will. Die Niederschläge müssen überhaupt in neutraler oder schwach alkalischer (durch doppelt kohlensaures Natron) Lösung beurtheilt werden.

Man hat eine grosse Menge Bestimmungsmethoden vorgeschlagen, von denen aber keine einzige den Bedürfnissen entspricht. Ueberhaupt geben die Gerbsäuren mit einer sehr grossen Anzahl von Körpern, namentlich mit fast allen Metallsalzen, Niederschläge, die aber auch mit denselben Metallsalzen von anderen Körpern entstehen. Es müssen deshalb solche gewählt werden, welche mit den mit Gerbsäure vorkommenden Stoffen keine Niederschläge geben.

Kritische Beurtheilungen der bis dahin in Vorschlag gebrachten Bestimmungsmethoden finden sich von Zeit zu Zeit in Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie, aber auch mit dem Ergebniss, dass keine Methode dem Bedürfnisse nach Genauigkeit und leichter Ausführbarkeit entspricht.

Eine eigenthümliche Schwierigkeit liegt darin, dass man keine reine Titersubstanz hat. Die eigentliche Gerbsäure, worum es sich handelt, ist die in der Eichenrinde enthaltene, doch ist dieselbe nicht gleichartig mit dem aus Galläpfeln dargestellten Tannin, mit dem man nicht gerben kann. Es lässt sich jedoch kein anderer in dieser Reinheit darstellen. Aber auch das aus Galläpfeln dargestellte Tannin ist nichts als der Ver-

Digitized by Google

dampfungsrest eines ätherisch-weingeistigen Auszuges und da in diesem Lösungsmittel auch Gallussäure löslich ist, und ein Trennungsmittel beider Körper nicht bekannt ist, so bleibt kein anderer Ausweg, als das nach guten Methoden dargestellte Tannin zu nehmen.

Die meisten empfohlenen Methoden sind später wieder von anderen Beobachtern verworfen worden, und wir können nur einen Bericht darüber geben:

1) Mit essigsaurem Eisenoxyd von Handtke[1]). Diese mit essigsaurem Natron schwach versetzte Lösung gibt mit Gerbsäure einen blauschwarzen Niederschlag, der in der Flüssigkeit unlöslich ist. Auf Filtrirpapier setzt er sich scharf ab und gibt einen farblosen Wasserkranz. Handtke beobachtet das Absetzen, welches erst bei einem gewissen Zusatze der Eisenlösung stattfinden soll. Die Operation ist sehr langweilig, weil man bei jedem Zusatz das Absetzen abwarten muss. Eine Betupfung mit Blutlaugensalz gab sehr ungleiche Zahlen; die zuerst als ungefärbt übergegangenen Tupfen zeigten nach einiger Zeit dennoch den blauen Strich.

2) Mit essigsaurem Kupferoxyd nach Fleck. Der Niederschlag ist sehr charakteristisch, von schmutzig brauner Farbe. Er ist löslich in Säuren, selbst in Essigsäure. Es soll die Gerbsäure durch eine gemessene Menge essigsaurer Kupferoxydlösung im Ueberschuss gefällt, filtrirt und im Filtrat der Ueberschuss des Kupfers durch Cyankalium zurückgemessen werden. Das geht bei reinem Tannin wohl an, aber wie schon E. Wolff bemerkte, nicht bei Eichenrinde und anderen gefärbten Gerbstoffen.

3) Mit Zinnchlorür, nach Risler-Beunat[2]). Der Niederschlag soll in graduirten Cylindern 12 Stunden absetzen gelassen und seinem Volum nach gemessen werden. Sehr unsicher, wie alle Sedimentirmethoden.

4) Mit Brechweinstein nach Gerland[3]). Die gerbstoffhaltige Lösung wird mit Salmiak versetzt und mit einer auf Tannin titrirten Brechweinsteinlösung gefällt. Absetzenlassen und Erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht. Zeichen des Endes undeutlich.

5) Mit Leimlösung nach Fehling, oder Leim und Alaun nach Müller[4]).

6) Nach dem specifischen Gewicht der Lösung, welches nach Versuchen in einer Tabelle festgestellt ist. Von dem zu untersuchenden Stoffe wird mit einem bestimmten Gewichte Wasser ein Auszug gemacht, das specifische Gewicht desselben bestimmt, dann durch aufgeweichtes und abgepresstes Hautpulver der Gerbstoff aufgenommen, filtrirt und wieder das specifische Gewicht genommen. Die beiden specifischen Gewichte ent-

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 104 u. 3, 126. — [2]) Ebend. 2, 287. — [3]) Ebend. 2, 419. — [4]) Ebend. 3, 125 u. Dingl. 151, 69.

Digitized by Google

sprechen nach der Tafel bestimmten Gehalten, und die Differenz beider Gehalte ist das Resultat. Nach Hammer.

7) Oxydation durch Chamäleonlösung nach Monier und Löwenthal [1]). Letzterer fügt Indigcarminlösung zu, und nimmt an, dass, wenn der Indig zerstört sei, was sehr sichtbar ist, auch die Gerbsäure zersetzt sei. Dies ist jedoch nicht wahr, denn Indig wird sogleich durch Chamäleon zerstört, zu Gerbsäure kann man tagelang Chamäleon zusetzen und immer findet wieder Ausbleichen statt. Ja die wieder farblos gewordene Flüssigkeit ist im Stande, neue Zusätze von Indiglösung zu zerstören. Die Methode ist absolut unbrauchbar.

8) Durch Sauerstoffabsorption in alkalischer Lösung nach Mittentzwey [2]). Zu hohe Resultate.

9) Durch Zersetzung von Jodsäure bei Gegenwart von Blausäure nach Commaille [3]). Sehr umständlich und für technische Zwecke unbrauchbar. Resultate schwankend.

10) Durch Fällung mit titrirter Chinchoninlösung von Rudolph Wagner [4]).

Es existirt zur Stunde keine einzige befriedigende Methode der Gerbsäurebestimmung, insbesondere nicht für gefärbte Auszüge, wie doch die meisten von Eichenrinde, Knoppern, Katechu, Dividivi u. a. sind. Alle Fällungen mit Metallsalzen leiden an dem Vorwurf, dass in den Rohstoffen noch andere Körper, ausser der Gerbsäure, vorhanden sind, welche fällend auf diese Salze wirken. Fällt man einen concentrirten wässerigen Auszug von Eichenrinde mit Alkohol, so erhält man ein pectöses Gerinnsel, welches, mehremal in dieser Weise gereinigt, mit Kupfer-, Blei- und Eisenoxydsalzen dunkel gefärbte Niederschläge gibt. Ebenso wirkt die Gallussäure auf diese Metallsalze, während sie nicht gerbt. Es dürfte überhaupt schwierig sein, eine Methode zu erfinden, welche so ungleichartige Stoffe wie Tannin und Katechu mit gleicher Sicherheit bestimmt. Kritische Beurtheilungen der verschiedenen vorgeschlagenen Methoden findet man von Gauhe (Fres. Zeitschr. 3, 122), von Hallwachs (ebend. 3, 231), von R. Wagner (ebend. 5, 1), von Löwe (ebend. 4, 366), von Cech und von Ph. Büchner (ebend. 7, 130), von Neubauer (ebend. 10, 1).

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. 3, 122. — [2]) Ebend. 3, 484. — [3]) Ebend. 3, 488. — [4]) Ebend. 5, 9 u. 7, 71.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Digitized by Google

Bier, Wein.

Bei Untersuchung des Bieres werden allgemein nur zwei Bestimmungen nach Zahlen gemacht, nämlich des Alkoholgehaltes und des Malzextractes. Die Trennung des Alkohols geschieht allgemein durch Destillation und Bestimmung desselben im Destillate nach dem specifischen Gewichte, und jene des Malzextractes geschah entweder durch Verdampfen des Bieres und Bestimmung des trocknen Rückstandes, oder durch Bestimmung des specifischen Gewichts des abgekochten und auf gleiches Volum und Temperatur gebrachten Bieres, wo dann der einem jeden specifischen Gewichte entsprechende Procentgehalt an Malzextract selbst durch eine Abdampfungsanalyse ermittelt war. Alle dazu nöthigen Daten und Tafeln finden sich in der Abhandlung über diesen Gegenstand in Otto's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe und rühren grösstentheils von Balling in Prag her. Es sind demnach die Destillation und die Abdampfung eigentlich die Fundamentalversuche, auf welchen die neueren Proben, namentlich die saccharometrische und die hallymetrische, beruhen. Man will nämlich den Alkoholgehalt durch eine Vergleichung des specifischen Gewichtes des unveränderten, Bieres und des durch Kochen entgeisteten, auf dasselbe Volum zurückgeführten, Bieres bestimmen, indem man schliesst, dass das frische Bier um eben so viel specifisch leichter als das dephlegmirte sein müsste, wie ein alkoholhaltiges Wasser von demselben Alkoholgehalt des Bieres leichter ist als reines Wasser. Hierzu bemerkt Otto, dass diese Methode der Bestimmung in ihren Prämissen nicht völlig richtig, also auch im Resultate nicht völlig genau sei. In jedem Falle beruht diese Methode auf einer Unterstellung oder petitio principii, und will man ihre Richtigkeit prüfen, so bleibt nichts übrig, als auf Destillation und Eindampfung zurückzugehen.

Es scheint nun unter allen Umständen wünschenswerther, sich an die Fundamentalversuche selbst halten zu können, als an davon auf irgend welchem Wege abgeleitete Schlüsse und Tabellen. Einen anderen Grund kann man für das neue Verfahren doch nicht angeben, als leichtere Ausfürbarkeit. Was die Sicherheit der Resultate anbelangt, so verhält sie sich zur Destillationsmethode wie das Radbarometer zum Heberbarometer. Die Destillation ist darum so missliebig geworden, weil das unvermeidliche Uebersteigen des Bieres diese Arbeit zur langweiligsten machte. Nachdem es mir gelungen ist, jedes noch so fermenthaltige Bier ohne Schwierigkeit einer raschen Destillation zu unterwerfen, schien es zweckgemäss, die Alkoholbestimmung wieder auf diese Grundlage zurückzuführen und dabei ein Verfahren zu ermitteln, welches nach Art einer Formel mit der leichtesten Mühe das sicherste Resultat erzielt. Ich schlage deshalb

Digitized by Google

an Stelle des in Otto's genanntem Werke, 4. Aufl., S. 138 beschriebenen speciellen Verfahrens das hiernach zu beschreibende vor.

Von Apparaten ist nothwendig eine gute Wage zu 150 g und Grammengewichte und die bekannten gläsernen Röhrendestillirgeräthschaften.

Vor Allem kommt es darauf an, ein sehr genaues 100 g Gläschen zu besitzen; es muss einen langen und engen Hals haben und die Marke der 100 g muss an den engen Theil des Halses kommen.

Dieses Gläschen wird in der folgenden Art graduirt. Man trocknet es aus und stellt es mit dem 100-g-Stück auf die rechte Seite der Wage, bringt es durch Schrote ins Gleichgewicht und macht sich ein Gegengewicht, welches so schwer ist als das 100-g-Glas mit dem 100-g-Gewicht. Das Gegengewicht ist am besten ein Glas mit Glasstopfen, welches mit Schrot und zuletzt mit Rauschgold ins Gleichgewicht gebracht wird. Um den Stopfen unveränderlich zu befestigen, erwärmt man den Hals des Gläschens und setzt den Glasstopfen kalt in den erwärmten Hals. Durch Zusammenziehen des Halses beim Erkalten wird der Stopfen festgeklemmt, und kann nicht durch Zufall lose werden.

Man nehme nun das 100-g-Gewicht von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. in das Glas, indem man gegen Ende mit einer feinen Pipette oder einem eingetauchten Glasstabe einzelne Tropfen herausnimmt, bis das Gleichgewicht aufs Schärfste hergestellt ist. An die Stelle, wo der unterste Punkt mit der concaven Wasserfläche steht, mache man eine scharfe und zarte Marke, sei es mit einem Diamant oder mit einer neuen scharfen dreikantigen Feile. Man erhält so als Einheit des specifischen Gewichtes das absolute Gewicht von 100 g Wasser bei 14° R. und zwar gerade von denselben 100 g, die man besitzt, da es wohl nicht so scharf zutreffen möchte, wenn man ein 100-g-Glas aus einer und den Gewichtssatz aus einer anderen Handlung beziehen wollte.

Dieses 100-g-Glas dient nun sowohl zum Abmessen der Flüssigkeiten, als zur Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Specielles Verfahren.

1. Alkoholbestimmung.

Man messe zweimal das 100-g-Gläschen bis an die Marke voll Bier oder Wein, giesse jedesmal den Inhalt in eine Kochflasche von ungefähr 300 bis 400 cbcm Inhalt, spüle sodann das Fläschchen nach und bringe in die Kochflasche 100 bis 200 g trocknes Chlorkalcium nebst einer Messerspitze voll Tannin. Da das Aufschäumen des Bieres von seinem Klebergehalt herrührt, so wird es ganz vermieden, wenn man den Kleber in eine unlösliche Verbindung bringt. Dies geschieht durch das Tannin. Es entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag, der sich übrigens auch durch Kochen nicht absetzt und durch jedes Filter läuft. Man

Digitized by Google

kann auch Galläpfelpulver anwenden, doch ist seine Wirkung nicht so sicher und plötzlich.

Man legt das 100-g-Gläschen als Vorlage vor und destillirt 100 cbcm, d. h. bis an die Marke ab. Diese 100 cbcm Destillat enthalten den ganzen Alkoholgehalt, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe, indem der Nachlauf nach den 100 cbcm krystallisirte Chromsäure mit gelber Farbe löste, ohne selbst beim Erhitzen die kleinste Menge davon zu zersetzen. Nachdem die Temperatur des Destillats genau auf 14° R. gebracht ist, setzt man das aussen trockne 100-g-Glas auf die rechte Seite der Wage, das Gegengewicht auf die linke und legt Gewichte rechter Hand zu, bis Gleichgewicht eintritt. Die zugelegten Gewichte wiegt das Destillat weniger als die 100 g, welche auf der Wage gelegen hatten. Man zieht das zugelegte Gewicht von 100 ab, und wenn man das Komma oder den Punkt um zwei Stellen links rückt, hat man das specf. Gewicht des Destillats. Kann man Milligramme auswägen, so erhält man das specifische Gewicht mit 5 Decimalstellen, wovon 3 zuverlässig sind. Das erhaltene specifische Gewicht verwandelt man nach der Tabelle (Otto a. a. O. S. 221) in Alkoholprocente nach Gewicht, wovon die Hälfte genommen wird, da man mit 200 cbcm gearbeitet hat. Alkoholvolumprocente haben in wissenschaftlicher Untersuchung keinen Sinn und sind nur für Branntweinbrenner in der Welt. Es wäre sehr zu wünschen, dass alle Volum-Aräometer und -Tabellen vollkommen aufgegeben würden, da die Wirkung des Weingeistes zum Verbrennen, zur Aether- oder Essigbereitung doch nur von seinem Gewichtsgehalt an Alkohol abhängig ist. Es würde dann auch das verwickeltste Kapitel der Physik, die Aräometrie des Weingeistes, einfacher werden.

Wenn durch Destillation aller Weingeist übergetrieben und verdichtet ist, so ist diese Art der Bestimmung seines Gehaltes durch das specifische Gewicht die schärfste, welche existirt, und zugleich die einfachste. Es ist genau dieselbe, welcher sich Gilpin zur Aufstellung seiner Alkoholtafeln bedient hat. Dass man aber den ganzen Alkohol gewinne, kann man durch bekannte Verfahrungsarten erreichen. Das Kühlrohr muss mit einer langen Spitze in das auffangende 100-cbcm-Glas gehen, und die Oeffnung durch einen um die Glasröhre gehenden Kork mit einer dünnen Längskerbe, um die Luft herauszulassen, geschlossen sein. Luftdichter Schluss der Theile des Apparates und gute Abkühlung liegen in eines jeden Macht.

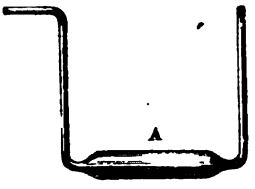
2. Malzextract.

Zur Bestimmung des Malzextractes bedient man sich vielfach der folgenden Methode. Man lässt 10 cbcm Bier aus einer Pipette in den Austrocknungsapparat, Fig. 161, wie bei der organischen Analyse, einlaufen, verbindet das eine Ende mit einem Aspirator (auslaufender Gasometer) und das andere mit einer Chlorkalciumröhre. Dann senkt man den Apparat in

Digitized by Google

kochendes Wasser und lässt die Luft darüberstreichen, bis zwei Wägungen nach einer Zeit von 5 Minuten Zwischenraum dieselbe Zahl geben.

Fig. 161.



Austrocknung von Bier.

Ist die leere Röhre vorher gewogen, so erhält man durch Abzug sogleich das Gewicht des Malzextractes. Man kann jedoch auch ein gutes Resultat erhalten, wenn eine Luftpumpe zu Gebote steht. Man dampfe die 10 cbcm Bier im Wasserbade in einer tarirten Platin- oder Porzellanschale so weit ein als es geht, setze sie dann in ein Gefäss mit auf 120° C. geheitzten Sand, und bringe beide rasch in das Vacuum der Luftpumpe. Die Masse bläht sich stark auf und lässt den Rest von Feuchtigkeit heraus. Ein zugleich eingesetztes Gefäss mit Chlorkalcium oder koncentrirter Schwefelsäure nimmt das Wasser auf und vollendet das Austrocknen. Man wägt rasch nach dem Erkalten.

Auch kann man sich der Balling'schen Tafel bedienen.

Man messe 100 cbcm Bier in der Flasche ab, giesse sie in ein Porzellanschälchen, erhitze dies, bis etwa ein Drittheil oder die Hälfte des Bieres verdampft ist, bringe die Lösung wieder in die 100-Cubikcentimeterflasche, spüle die Schale mit destillirtem Wasser nach, welches das verdampfte ersetzen muss, und bringe so den letzten Rest des in der Schale befindlichen Extractes in die 100-Cubikcentimeter-Flasche. Nachdem diese auf 14° R. abgekühlt und strichvoll gemacht ist, bestimmt man das absolute Gewicht wie oben, indem die Gewichte links gelegt werden, während rechts die gefüllte Flasche steht. Die hinzugelegten Gewichte zu den 100 g addirt geben das specifische Gewicht mit der grössten Schärfe, wenn man das Komma um zwei Stellen nach links rückt. Vor einem Saccharometer mit Spindel hat diese Bestimmung den Vorzug der grösseren Schärfe, absoluter Sicherheit und dass man mit viel weniger Flüssigkeit zu arbeiten hat, als wenn man eine Spindel einsenken will.

Zu dem gefundenen specifischen Gewichte sucht man in der Tafel (Otto, a. a. O. S. 133) den Malzextractgehalt in Procenten.

Endlich kann man noch den Gehalt an Stärkezucker durch weinsaures Kupferoxyd in alkalischer Lösung (S. 446) bestimmen.

Milch.

Die Untersuchung der Milch hat wesentlich den Zweck, absichtliche Verschlechterungen zu entdecken. Zu diesem Zwecke muss man die normale Zusammensetzung der Milch, worunter hier Kuhmilch ver-

Digitized by Google

standen wird, kennen. 100 cbcm Milch wiegen im Durchschnitt von vielen Proben 102·90 g; dies gibt das specif. Gewicht = 1·029.

Die normale Zusammensetzung als Mittel vieler Proben ist:

Fett	3·16
Caseïn	4·16
Milchzucker	4·76
Wasser	90·09
Asche	0·73
	102·90

Zunächst ist zu bemerken, dass mit dem specif. Gewicht gar nichts zu machen ist, denn eine Milch, der man den Rahm abgeschöpft hat, ist specifisch schwerer als die frische Milch; und wenn man ihr dann eine bestimmte Menge Wasser zugesetzt hat, kann sie dasselbe specif. Gew., wie die frische Milch zeigen. Es sind deshalb alle Galactometer, Aräometerspindeln etc. ganz bei Seite zu lassen. Die zugänglichen Bestimmungen sind:

1) Feste Bestandtheile, d. h. alles ausser Wasser. Man lasse aus einer Pipette 5 oder 10 cbcm Milch in eine leichte Platinschale fliessen, von der man ein genaues Gegengewicht hat, lässt die Flüssigkeit im Wasserbade verdampfen unter öfterem Zerbrechen der Käsehaut, die sich bildet. Wenn das Gewicht nicht mehr abnimmt, wägt man aus. Die Summe der nichtflüchtigen Stoffe in 100 cbcm Milch steht zwischen den Grenzen von 12·9 bis 14 g auf 100 cbcm, oder 1·29 bis 1·4 g auf 10 cbcm.

2) Asche oder unverbrennliche Bestandtheile. Man benutzt dazu die Platinschale mit Inhalt des vorigen Versuches, indem man allmälig erhitzt, zuletzt bis zum lebhaften Glühen, bis alle Kohle verbrannt ist. Die Masse verbrennt ziemlich leicht und gibt eine fast ganz weisse Asche von schwach alkalischer Reaction durch die Phosphate. Die Aschenmenge für 100 cbcm bewegt sich zwischen 0·68 bis 0·76 g. Wenn die Milch mit Wasser versetzt ist, so gibt sich dies durch die geringeren Aschenmengen am deutlichsten zu erkennen. Zusätze, um dies zu verdecken, kann man nicht wohl machen, denn alle löslichen und feuerbeständigen Stoffe haben einen ausgesprochenen Geschmack, der in der milde schmeckenden Milch leicht wahrgenommen wird.

3) Milchzucker. Man bringt eine gemessene Menge Milch (etwa 200 cbcm) in einem Becherglase zu der Temperatur von 60 bis 70° C. und tröpfelt dann 2 bis 3 Tropfen Salzsäure hinein. Nach einmaligem Umschwenken und einigem Stehen setzt sich das Caseïn als eine consistente Masse zusammengeballt ab. Man giesst durch Leinen, presst den Käsestoff durch Ringen aus, und ergänzt die Molken zu dem ursprünglichen Volum der angewandten Milch. Von dieser filtrirt man eine gewisse Menge ab, und nimmt daraus mit einer Vollpipette ein bestimmtes Volum

Digitized by Google

zur Bestimmung des Milchzuckers. Man erhitzt eine jedenfalls überschüssige Menge der Fehling'schen Kupferlösung in einem Becherglase bis nahe zum Kochen und lässt die gemessenen Molken hinzu. Unter längerem Warmhalten und Umschwenken setzt sich rothes Kupferoxydul ab.

Nach dem Erkalten scheidet man dieses durch das Asbestfilter ab. In der hohen Röhre ist eine Schicht Asbest mit einem Kork auf einer Glasröhre fest angedrückt und mit Wasser befeuchtet. Man giesst die trübe Flüssigkeit, welche noch überschüssiges Kupfer enthalten muss, in die Röhre und befördert das Durchfliessen, indem man an einer Kautschukröhre saugt, die mit dem zweiten Halse der Flasche in Verbindung steht. Auf die Kautschukröhre setzt man einen Quetschhahn, den man während des Saugens drückt und sich wieder schliessen lässt, ehe man den Mund von der Röhre abzieht. Es bleibt jetzt ein gewisses Vacuum in der Flasche, welches hinreicht, die ganze Menge der Flüssigkeit auszusaugen. Auch kann man das Saugen wiederholen.

Fig. 162.

Asbestfilter.

Der Niederschlag wird in gleicher Weise mit heissem Wasser ausgewaschen, dann von unten in ein Becherglas geblasen, in diesem mit schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure versetzt und mit empirischer Chamäleonlösung ausgemessen. Der Milchzucker zersetzt viel weniger Kupferoxyd als der Traubenzucker. Als Mittel vieler Versuche, die aber nur ziemlich übereinstimmten, ergab sich das Verhältniss $Fe \times 1{\cdot}06 =$ Milchzucker. Der Mangel an Uebereinstimmung verschiedener Versuche liegt in der Zersetzung selbst.

4) **Milchfett.** Dasselbe wird durch Aether aus dem ausgepressten Coagulum von 3) ausgezogen und der Aether in einer tarirten Schale verdunsten gelassen, zuletzt bis 110° C. erwärmt, um auch das Wasser auszutreiben und dann gewogen.

5) **Käsestoff.** Der mit Aether erschöpfte Käsestoff wird getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht verliert, und gewogen.

6) **Butter.** Das zu dichten Massen vereinigte Milchfett trägt den Namen Butter. In derselben sind zu bestimmen der Gehalt an Wasser,

Digitized by Google

Salz und Käsestoff. Letzterer ist die Ursache des Ranzigwerdens der Butter. Wenn man die gewogene Butter schmelzt und etwas über den Siedepunkt des Wassers hinausgeht, so verflüchtigt sich dieses und kann rückgewogen werden. Der Käsestoff scheidet sich deutlich in der durchsichtig gewordenen Butter ab und kann nach Abgiessen der klaren Butter mit Aether und etwas Wasser erschöpft werden, so dass er auf einem gewogenen Filtrum bestimmt werden kann. Das Kochsalz bestimmt man durch Ausziehen mit Wasser und Eindampfen. In guter Butter sind gewöhnlich 16 bis 17 Proc. Wasser, 1 bis 2 Proc. Salz enthalten. Da Salz viel wohlfeiler als Butter ist, so liegt Grund vor, auf eine ungebührliche Menge desselben zu prüfen.

7) Sahne oder Rahm können nach denselben Methoden untersucht werden. Das Milchfett schwankt, je nachdem die Milch lange gestanden hat, von 16 bis 40 Proc., der Wassergehalt von 70 bis 50 Proc.

8) Kumys:

Wasser	89·16
Alkohol	1·80
Kohlensäure	1·50
Feste Stoffe	7·54
	100·00

Die Methoden der Bestimmung ergeben sich aus dem Vorangehenden.

9) Kondensirte Milch, in der Schweiz durch Eindampfen im Vacuum unter Zusatz von Rohrzucker eingedickte Milch.

Eine Analyse ergab:

Wasser	51·12
Fett	12·11
Caseïn	13·64
Milchzucker	20·36
Asche	2·77
	100·00

Auf Rohrzucker ist hier kein Bezug genommen.

Weinstein.

Es handelt sich um die Güte des im Handel vorkommenden Weinsteins, wobei zunächst von absichtlichen Zusätzen, wie Gyps, Kreide u. s. abgesehen wird. Den Gehalt des reinen doppelt weinsauren Kalis bestimmt man nach S. 150 alkalimetrisch gegen reinen Weinstein. Diesen bereitet man sich als Titersubstanz durch Fällen von neutralem weinsauren Kali mit Weinsäure und richtiges Trocknen an der Luft. Hat man richtiges

Digitized by Google

Normal-Natron oder Kali, so wird 1·881 *g* Weinstein genau von 10 cbcm. Normal-Natron gesättigt werden. Als Indicator dient Lackmuslösung und die Erscheinung geht bis auf deutliches Blau ohne Stich ins Violette. Am sichersten und unabhängig von der alkalischen Flüssigkeit verfährt man nach der Preismethode (S. 58). Man wägt gleiche Mengen reinen und zu prüfenden Weinstein ab, und misst sie beide aus derselben Bürette mit derselben Flüssigkeit aus. Die Probe bringt man in eine dünnwandige Porzellanschale, setzt Lackmus zu, erhitzt ziemlich stark und bringt unter die Natronbürette, bis die Farbe umschlägt. Man setzt mehrere Male auf die Flamme, bis bei dem letzten tropfenweisen Zusatz von Normal-Natron die Farbe nicht mehr in Violett umschlägt. Man sehe den Versuch nicht eher als beendigt an, bis nach längerem Stehen auf der Flamme die violette Färbung nicht mehr zurückkehrt, besonders bei dem natürlichen und grob krystallisirten Weinstein, der nur zerrieben ist.

2 *g* chemisch reinen Weinsteins erforderten 10·6 cbcm. Normal-Natron; 2 *g* eines natürlichen Weinsteins dagegen 9·8 cbcm. Der Gehalt an reinem Weinstein ist also $\frac{9{\cdot}8}{10{\cdot}6} = 92{\cdot}45$ Proc.

Ein nie fehlender Bestandtheil aller natürlichen und der meisten raffinirten Weinsteinsorten ist der neutrale weinsaure Kalk mit 4 Atom Wasser ($C_4H_2O_5$, CaO, 4 Aq = 130). Man bestimmt am besten den Kalkgehalt, weil das mit der grössten Schärfe geschehen kann.

Man glühe eine gewogene Menge Weinstein in einem Platintiegel, bis die Flamme verlischt. Die herausgenommene Kohle behandle man warm mit Salzsäure, filtrire mit Auswaschen, fälle mit oxalsaurem Ammoniak und etwas Ammoniak. Den oxalsauren Kalk messe man mit empirischer Chamäleonlösung aus. Will man auf weinsauren Kalk berechnen, so hat man das an der Bürette abgelesene Eisen (Fe) mit 2·32 zu multipliciren, nämlich mit $\frac{130}{56}$; oder auf krystallisirte Weinsteinsäure mit $\frac{75}{56}$ oder 1·340. Wegen der kleineren Menge des Kalksalzes nimmt man grössere Proben in Arbeit. 5 *g* des obigen Weinsteins in dieser Art behandelt erforderten 11·8 cbcm empirischen Chamäleon = 0·118 *g* Fe × 2·32 = 0·27376 *g* = 5·475 Proc. weinsauren Kalk. Dieses Kalksalz lässt sich durch Kochen mit neutralem oxalsauren Kali vollständig zersetzen, doch ist dies nur bei ganz farblosen Weinsteinsorten zu empfehlen, weil bei rohem Weinstein der oxalsaure Kalk gefärbt niederfällt, und dadurch eine Nebenwirkung ausübt. In diesem Falle muss eine Glühoperation vorangehen.

Es ist nicht zu empfehlen, das Kali aus dem Filtrat des geglühten Weinsteins zu bestimmen, weil sich kohlensaures Kali und kohlensaurer Kalk durch Wasser nicht vollständig trennen lassen. Das Kali ist genügend durch den Weinstein bestimmt, der ein höheres Atomgewicht als das kohlensaure Kali hat.

Digitized by Google

Weinsäure, Zitronensäure.

Nach E. Fleischer. a) Die Bestimmung der Weinsäure geschieht sehr genau als Weinstein. Derselbe ist in einer Mischung von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist von 95 Proc. so unlöslich, dass in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Platinchlorid Kali nicht mehr nachgewiesen werden kann. Es wird vorausgesetzt, dass die Säuren entweder im freien Zustande oder nur an Alkalien gebunden seien. Die Flüssigkeit, welche die Säuren enthält, wird nöthigenfalls mit Essigsäure sauer gemacht, dann so viel essigsaures Kali in Lösung zugesetzt, um den Weinsäuregehalt ganz an Kali zu binden, zuletzt das doppelte Volum Weingeist von 95 Proc. zugesetzt, umgeschüttelt und bedeckt eine Stunde lang hingestellt. Der Weinstein liegt dann auf dem Boden und die Flüssigkeit kann fast ganz abgegossen werden. Man bringt den Rest auf ein Filtrum, spült mit der abgegossenen Flüssigkeit auf das Filtrum nach, und wäscht den Weinstein mit einem Gemenge von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist aus; oder man wäscht den Niederschlag durch blosses Decantiren mit dem verdünnten Weingeist aus. Der Weinstein wird alkalimetrisch nach S. 150 mit Normal-Alkali bestimmt, dessen Titer man nöthigenfalls mit reinem Weinstein nach S. 699 nehmen kann.

Dss Filtrat enthält alle Zitronensäure und daneben Essigsäure. Man sättigt mit kohlensaurem Natron und fällt, wenn keine andere Säuren vorhanden sind, mit neutralem salpetersaurem Bleioxyd, statt mit Bleizucker, in welchem letzteren Falle sich mehr Bleicitrat löst. Der Niederschlag wird in einem Gemenge von gleichem Volum Weingeist und Wasser ausgewaschen, in einer Stöpselflasche mit Wasser umgeschüttelt, mit Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt, aufgekocht, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, und die filtrirte Säure mit Normal-Kali ausgemessen. Das zitronensaure Bleioxyd darf nicht mit Wasser ausgewaschen werden, wodurch es etwas zersetzt wird.

b) In Fruchtsäften. In diesen ist häufig neben den beiden genannten Säuren oft noch Aepfelsäure, und zwar in überwiegender Menge vorhanden. Viele Fruchtsäfte sind so schleimig (pectös), dass sie sich nicht filtriren lassen. Dies gelingt jedoch, wenn man ein gleiches Volum Weingeist zusetzt und einige Stunden stehen lässt. Man kann dann oft einen grossen Theil klar abgiessen oder filtriren und den Rest mit heissem Wasser auf dem Filtrum aussüssen. Den möglichst geklärten Saft fällt man mit basisch essigsaurem Bleioxyd, sogenanntem Bleiessig. Der Niederschlag enthält ausser der Wein- und Zitronensäure auch die Aepfelsäure, Phosphorsäure etc., und viel Farbestoff. Man wäscht mit wässerigem Weingeist aus, behandelt den abge-

Digitized by Google

spritzten Niederschlag mit Ammoniak und filtrirt. Das Filtrat enthält alle Weinsäure, Zitronensäure und Aepfelsäure, sowie Farbestoff. Man fällt mit Schwefelammonium und säuert mit Essigsäure an; so wirkt das Schwefelblei stark entfärbend, oft bis zum Farblosen. Man fällt nun die Weinsäure mit essigsaurem Kali und Weingeist wie oben. Das Filtrat enthält die Zitronensäure und Aepfelsäure. Diesem fügt man Chlorkalcium und Ammoniak nebst etwas Weingeist zu und erwärmt. Der Niederschlag enthält alle Zitronensäure, aber auch etwas Aepfelsäure. Wäscht man denselben jedoch mit kochend heissem Kalkwasser, so bleibt nur zitronensaurer Kalk zurück, während der äpfelsaure gelöst wird. Den zitronensauren Kalk löst man in wenig Salpetersäure, fällt mit Bleiessig und bestimmt die Zitronensäure wie oben. Der äpfelsaure Kalk wird nach Gewicht bestimmt.

War auch Traubensäure vorhanden, so findet sie sich in dem gefällten Weinstein. Man löst diesen in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und fügt Chlorkalciumlösung hinzu; es fällt nur traubensaurer Kalk nieder und der weinsaure bleibt in dem Salmiak gelöst. Er wird nach Gewicht oder nach dem Kalkgehalt bestimmt.

Süsse Früchte.

Trauben, Birnen, Aepfel, Stachel-, Johannis-, Himbeeren etc.

1) Traubenzucker. Man wäge eine bestimmte Menge oder Zahl der Früchte ab, zerstosse sie in einem Mörser zu feinem Brei, koche diesen mit Kalkwasser auf und filtrire in eine Messflasche; Auswaschen mit heissem Wasser und Anfüllen bis zu 300 oder 500 cbcm. Von dieser Flüssigkeit wird ein mit der Pipette oder der 100-cbcm-Flasche abgemessener Theil mit überschüssiger Kupferlösung (S. 446) längere Zeit erhitzt, das Kupferoxydul ausgewaschen und mit empirischer Chamäleonlösung gemessen. Fe × 0·642 = Traubenzucker (vergl. S. 226).

2) Freie Säure. Eine gewogene Menge zerstossener Früchte wird mit Wasser aufgekocht und durch Leinewand in eine Messflasche (300 cbcm) gefüllt. Nach dem Absetzen wird ein Theil abfiltrirt und alkalimetrisch mit Barytwasser und Curcumapapier nach S. 166 ausgemessen.

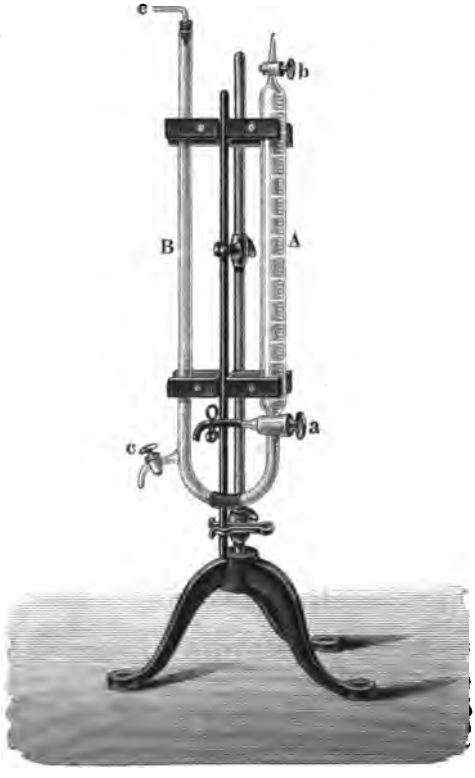
Digitized by Google

Technisch-chemische Gasanalyse.

Viele stark wirkende Gase können durch Absorption und nachher durch Titrirung gemessen werden. In dieser Weise können Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Kohlensäure, Chlor, Ammoniak sehr scharf bestimmt werden. Als Absorptionsapparate können die Vorrichtungen von S. 525, Fig. 132 verwendet werden.

Eine wirkliche Gasbürette ist von Clemens Winkler angegeben worden. Sie unterscheidet sich von ähnlichen Vorrichtungen durch einen eigenthümlichen, sehr sinnreich eingerichteten Dreiweghahn. Dieser Apparat besteht in der Hauptsache aus einer zweischenkligen Röhre, Fig. 163, deren einer Schenkel *A* durch zwei schwach gefettete Glashähne, *a* und *b*, luftdicht abgeschlossen werden kann. Der Inhalt des abgeschlossenen Theils beträgt ungefähr 100 cbcm, ist ein- für allemal genau gemessen und auf der Röhre verzeichnet. Dieser Inhalt wird gefunden durch genaues Auswägen einer Menge destillirten Wassers von 14° R. (= 17,5° C.), welches aus der Röhre von Hahn zu Hahn ausfliesst. Diese Röhre, welche die Messröhre heisst, ist von Hahn *b* zu Hahn *a* in Cubikcentimeter und deren Decimalen ($^1/_5$ cbcm) getheilt, und zwar von oben anfangend, so dass die eingebogenen Theile der Röhre zwar mitgemessen, aber nicht graduirt sind. Die Theilung erstreckt sich also nur über den cylindrischen Theil der Röhre.

Fig. 163.



Winkler's Gasbürette.

Die Messröhre dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases und wird damit gefüllt, indem man dieses bei geöffneten Hähnen so lange durchsaugt, bis man sicher ist, alle Luft verdrängt zu haben, worauf zu-

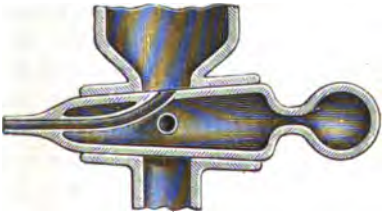
Digitized by Google

erst der die Communication aus dem Aspirator vermittelnde und sodann der entgegengesetzte Hahn geschlossen wird. Wird die Füllung der Röhre nicht durch Ansaugen bewerkstelligt, sondern erfolgt sie durch Zuleiten des Gases aus einem Entwicklungsapparate oder einem Gasometer, also unter dem Druck einer Flüssigkeitssäule, so schliesst man ebenfalls den Abzugshahn der Messröhre zuerst, den Zuleitungshahn zuletzt und beseitigt den Ueberdruck durch kurzes Oeffnen des einen Hahns, wodurch das Gleichgewicht mit der äusseren Luft hergestellt wird. Das Gas soll mit Wasserdampf gesättigt sein, was man dadurch erreicht, dass man es durch einen feuchten Baumwollenbausch durchgehen lässt, der zugleich Russ und Flugstaub zurückhält. Wenn die Messröhre unter Beobachtung der soeben gegebenen Regeln gefüllt ist, so schreitet man zur Bestimmung der einzelnen Gasbestandtheile, welche durch Verschluckung geschieht.

Fig. 164 a.

Fig. 164 b.

Fig. 164 c.



Stellungen des Hahnes.

Zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit dient der Röhrenschenkel *B*, welcher durch ein Kautschukrohr mit der Messröhre *A* verbunden ist.

Beim Eingiessen der Absorptionsflüssigkeit in die Röhre *B* bildet sich unterhalb des an der Messröhre befindlichen Hahnes *a* eine Einsackung von Luft, welche zuerst entfernt werden muss. Zu dem Ende ist dieser Hahn mit zwei Durchbohrungen versehen; die eine ist die gewöhnliche Querdurchbohrung und vermittelt die Verbindung der beiden Röhrenschenkel; die zweite geht in der Richtung des Hahnschlüssels, welcher in eine Röhrenspitze ausläuft, die ihrerseits wieder durch einen Kautschukschlauch und einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann. Auf diese Weise wird der eingesackten Luft durch die Längsdurchbohrung des Hahnes *a* auszutreten gestattet und durch Schliessen des Quetschhahnes das fernere Austreten der Flüssigkeit verhindert. Die verschiedenen Stellungen des Hahnes sind aus den Figuren 164 *a*, *b* und *c* ersichtlich. Die Stellung *a* verbindet die beiden Röhrenschenkel, die Stellung *b* verbindet *B* mit der äusseren Luft und die Stellung *c* vermittelt die Verbindung der Messröhre *A* mit der äusseren Luft.

Digitized by Google

Man giesst nun die Absorptionsflüssigkeit in die Röhre *B* und stellt die Verbinduug der beiden Röhren durch die betreffende Stellung des Hahnes *a* her. Es tritt Absorptionsflüssigkeit in die Messröhre schon durch den Druck der Flüssigkeit, dann auch sogleich durch die Raumverminderung des Gases durch Verschluckung. Der Apparat lässt sich nun um eine Axe drehen, so dass die Röhren horizontal zu liegen kommen, wodurch die Absorptionsflüssigkeit eine grössere Oberfläche darbietet.

Fig. 165.

Gasbürette.

Man richtet den Apparat mehrere Male auf, und lässt dann die Absorptionsflüssigkeit nach dem Hahn zutreten, bis keine Raumverminderung mehr stattfindet. Jetzt lässt man aus dem seitlichen Hahn *c* so viel Flüssigkeit ausfliessen, bis diese mit dem Niveau in der Messröhre auf gleicher Höhe steht und also das Gas sich unter atmosphärischem Druck befindet. Man liest jetzt ab und berechnet den verschluckten Theil des Gases in Procenten auf das angewendete Volum.

Der obige Glashahn ist wegen seiner zwei Kanäle sehr schwierig darzustellen. Der Längskanal muss vor der Glasbläserlampe unmittelbar gebildet und dann so weit eingeschliffen werden, bis er mit den Oeffnungen in den Ansätzen stimmt. Seine feste Verbindung mit der getheilten Röhre macht jeden Bruch zu einem Verlust des ganzen Apparates.

Ganz denselben Dienst leistet eine Gasbürette, welche nach Fig. 165 mit Quetschhähnen dargestellt ist. Man bedient sich dazu einer Vorrichtung, wie sie auf Seite 17 Fig. 24 abgebildet ist. Ein kleines Glasröhrchen mit in der Mitte angeschmolzenem Schenkel bietet die Möglichkeit dar, nach drei Richtungen Durchlass zu gestatten. Jede Oeffnung ist mit

Digitized by Google

einem Quetschhahn abgeschlossen. Wenn die Quetschhähne dauernd geöffnet sein sollen, so sperrt man ihre gespreizten Schenkel durch ein hineingestecktes Holzkeilchen auf.

Es befinden sich fünf Quetschhähne an dem Apparate. Zum Füllen der Messröhre mit Gas sind die Quetschhähne 1, 2 und 4 geöffnet; das Gas kann oben bei 1 oder unten bei 4 eingelassen werden. Zur Verdrängung der Luft aus der Seitenröhre sind die Hähne 3 und 4 geöffnet und zur Einlassung der Absorptionsflüssigkeit in die Messröhre sind die Hähne 2 und 3 geöffnet. Die beiden Röhren sind durch zwischengelegte Korke auseinander gehalten und durch fest zugeschnürten Bindedraht auf diese angezogen. Die Messröhre klemmt man in die Spitze eines Retorenthalters, mit Hülfe dessen sie sich horizontal legen lässt. Die Röhre, welche die Absorptionsflüssigkeit aufnehmen soll, ist oben umgebogen und taucht in ein Gefäss, welches diese Flüssigkeit enthält. Saugt man unten an der Oeffnung, welche durch den Quetschhahn 5 geschlossen ist, so steigt die Absorptionsflüssigkeit über und fällt durch Heberwirkung herunter, bis sie bei 5 ausfliesst; man schliesst nun 5 und öffnet 3 und 4, wodurch alle eingeschlossene Luft entfernt wird. Nachdem 4 geschlossen, öffnet man 2 und 3, wodurch die Absorptionsflüssigkeit in die Messröhre steigt. Schliesst man nun einen der beiden Hähne 2 oder 3, so kann der Apparat horizontal gelegt werden, um die Absorption zu beschleunigen. Nach dem Aufrichten öffnet man den Hahn wieder und lässt die Flüssigkeit aufsteigen, bis keine mehr nachrückt. Dann Wiederherstellung des Gleichgewichts und Ablesen wie oben.

Was nun die Bestimmung der einzelnen Körper betrifft, so ist zu bemerken, dass weder die Bürette noch die Wage die Natur des zu bestimmenden Körpers angibt, sondern nur seine Menge. Man muss also über die Natur des Körpers sich durch andere Versuche Gewissheit verschaffen.

Kohlensäure wird durch Alkalihydrat vollständig absorbirt und gemessen, ebenso schweflige Säure. Die Trennung beider gelingt nicht leicht durch Jodlösung, da diese auch etwas Kohlensäure verschluckt. Einigermaassen gelingt die Arbeit, wenn man die Jodlösung vorher mit Kohlensäure sättigt; es wird dann die schweflige Säure allein aufgenommen.

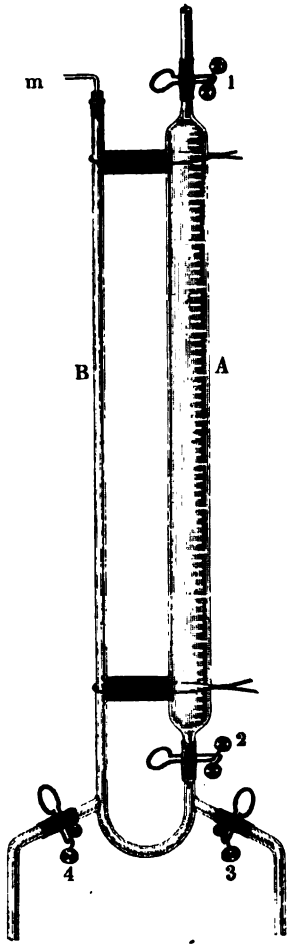
Die absorbirende Flüssigkeit in der Messröhre muss noch gelb gefärbt bleiben, wenn man sicher sein will, alle schweflige Säure aufgenommen zu haben. Sicherer wird die schweflige Säure bestimmt, wenn man sie in einem der oben bezeichneten Absorptionsapparate durch eine Lösung von doppelt kohlensaurem Kali absorbiren lässt und diese Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ Jodlösung ausmisst. Sauerstoff kann durch eine Auflösung von Pyrogallussäure in Kalihydrat, die man für jede Bestimmung frisch herstellt, gemessen werden. Man löst 1 bis 2 g Pyrogallussäure in wenig Wasser und setzt ungefähr 100 cbcm einer ziemlich concentrirten Aetzkalilauge hinzu. Die Absorption geht anfangs rasch von Stat-

Digitized by Google

ten, verlangsamt sich aber gegen das Ende, so dass es empfehlenswerth ist, auch nach scheinbarer Beendigung derselben die Flüssigkeit noch einige Zeit mit dem Gas in Berührung zu lassen.

Ein Versuch dauert etwa 10 bis 15 Minuten. Der Apparat stellt bei atmosphärischer Luft ein wirkliches Eudiometer dar. Stickstoffoxydgas kann einigermaassen mit einer gesättigten Eisenvitriollösung absorbirt werden. Das Gleichbleiben der Resultate soll nach Cl. Winkler noch etwas zu wünschen übrig lassen.

Fig. 166.



Gasbürette.

Chlor, Salzsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff werden wohl sicherer durch Absorption und passende Flüssigkeiten aufgenommen und darin titrimetrisch bestimmt. Kohlenoxydgas soll nach Winkler durch eine Lösung von Kupferchlorür bestimmt werden können.

Eine noch einfachere Vorrichtung zu diesem Zwecke ist in dem Folgenden beschrieben: In Fig. 166 ist *A* die Messröhre von etwa 100 bis 150 cbcm Inhalt und von oben an in fünftel cbcm getheilt. Der ganze zufällige Inhalt der Röhre von dem Hahn 1 bis 2 ist auf der Röhre notirt. Er wird durch Wägen des ausfliessenden Wassers von 14° R. ermittelt. *B* ist die bei 2 durch einen Kautschukschlauch mit *A* verbundene Füllröhre, von 10 bis 15 mm Durchmesser, so dass sich Wasser und Luftblasen ausweichen können. Sie besitzt unten bei 3 und 4 zwei angeschmolzene Glasröhrchen, die mit Kautschukschlauch und Quetschhahn geschlossen und geöffnet werden können. Durch *B* werden bei *m* die absorbirenden Flüssigkeiten eingegossen. Die Operationen sind nun folgende:

1. Füllen von *A* mit dem Gase.

Man füllt die untere Krümmung von *B* mit Wasser, setzt 1 mit der Gasquelle und 3 mit einem Aspirator in Verbindung, während 2 geöffnet ist. Das Gas tritt bei 1 ein, füllt die ganze Röhre und wenn so viel Gas

Digitized by Google

durchgesaugt ist, dass man annehmen kann, dass keine Luft mehr in *A* sei, schliesst man 2 und 1.

Oder man füllt *A* mit Wasser, verbindet 1 mit dem Gas, und lässt das Wasser durch 2 und 3 ausfliessen.

2. Absorption des zu messenden Gases.

Man füllt die absorbirende Flüssigkeit bei *m* ein und öffnet 3. Es wird alle Luft aus der Röhrenleitung ausgetrieben, wenn die Flüssigkeit durch 3 durchläuft. Man schliesst 3 und öffnet 2. Es tritt Flüssigkeit aus *B* in *A* ein, und durch die sogleich begonnene Absorption steigt sie höher. Man schliesst jetzt 2 und legt den Apparat um, so dass er horizontal liegt. Dies geschieht dadurch, dass man den ganzen Apparat, der in der Mitte durch einen gewöhnlichen Retortenhalter getragen wird, um die horizontale Achse dieses Halters umlegt. Die Absorption geht nun rasch vor sich, und in *A* entsteht eine Luftverdünnung. Man richtet den Apparat auf, öffnet 2 vorsichtig, wobei Flüssigkeit aus *B* in *A* nachsteigt, giesst mehr Flüssigkeit in *B* und öffnet 2 vorübergehend, bis kein Steigen mehr in *A* stattfindet. Dann nochmaliges Umlegen, und Wiederholen bis keine Raumverminderung in *A* eintritt.

3. Herstellung des atmosphärischen Drucks in *A*.

Man öffnet 4, während 2 geöffnet ist und lässt Flüssigkeit ausfliessen, bis die Oberflächen in *A* und *B* gleich hoch stehen, liest jetzt in *A* ab, und findet durch Abzug des Restes an dem ganzen Inhalt von *A* die Menge des absorbirten Gases. Die Berechnung nach Procenten ergibt sich von selbst, wenn man die absorbirte Gasmenge mit 100 multiplicirt und mit dem Inhalt der ganzen Röhre dividirt.

Zur Absorption von Sauerstoff dient eine concentrirte Lösung von Pyrogallussäure in Aetzlauge; zu Kohlensäure und schwefliger Säure dient Aetzkali. Man erhält das Volum beider Gase, wenn sie vorhanden sind; eine saure Lösung von doppelt chromsaurem Kali oder übermangansaurem Kali absorbirt schweflige Säure allein und Schwefelwasserstoff kann durch Metallsalze, essigsaures Zinkoxyd oder ein Cadmiumsalz absorbirt werden; Chlorgas durch Jodkalium u. s. w.

Während des Nichtgebrauchs werden die Quetschhähne abgezogen gehalten. Zum dauernden Oeffnen derselben bei der Analyse dienen eingeschobene Holzkeile.

Digitized by Google

Azotometrie.

Die bekannte Zersetzung des freien Ammoniak durch Chlor in ausgeschiedenes Stickstoffgas wurde zuerst von W. Knop[1]) zu einem analytischen Verfahren verwendet, um aus dem Volum des entwickelten Stickstoffs den Ammoniak zu bestimmen. Er wandte dazu unterbromigsauren Baryt und unterbromigsaures Natron an. Auch wird bromhaltiges Bleichnatron verwendet. Das Ammoniak muss durch das Reagenz in Freiheit gesetzt werden, und deshalb das Reagenz im letzten Augenblick einen Zusatz von Aetznatron erhalten. Man leitet Chlor in eine starke Lösung von kohlensaurem Natron, setzt dann flüssiges Brom zu bis zu einer starkgelben Färbung, und zuletzt Aetznatron, so dass sich die Mischung schlüpfrig anfühlt.

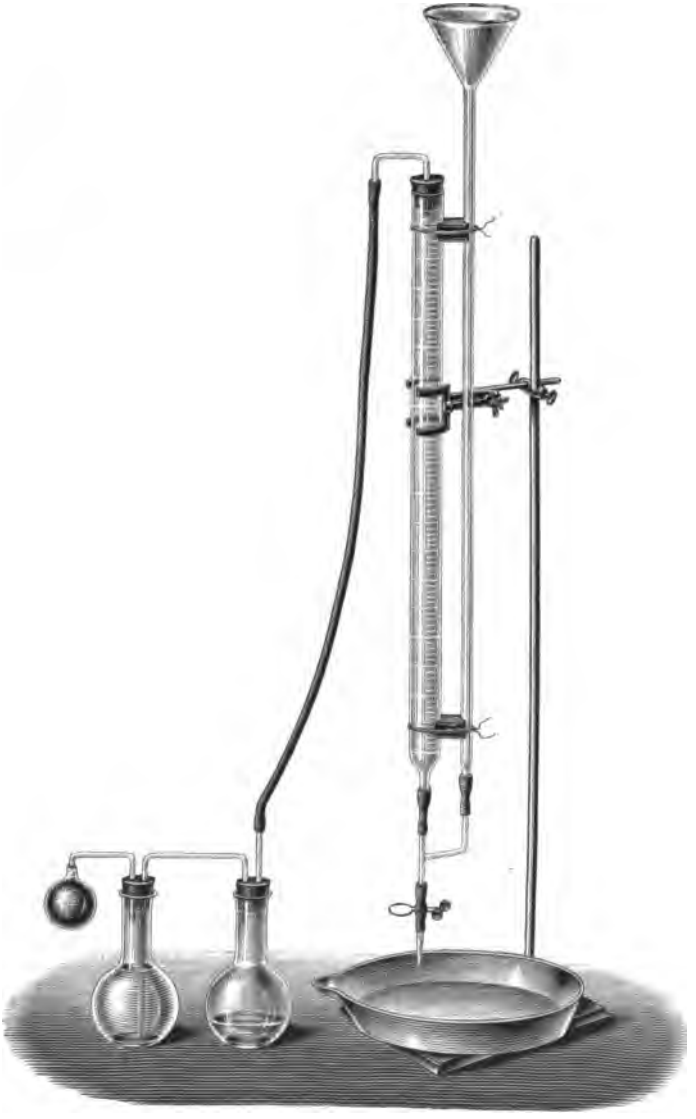
Azotometrische Apparate sind mehrere angegeben worden, wozu noch der nebenstehende hinzutritt. Die Beschreibung desselben ist schon oben bei Kohlensäure (S. 518) mitgetheilt worden. Das zu messende Ammoniaksalz kömmt in die erste Flasche, welche durch das Kautschukrohr mit der Messröhre in Verbindung steht. Die zweite Flasche enthält die bromirte Lauge, und ein geschlossener Gummiball dient dazu, die Flüssigkeit der Flasche links in die Flasche rechts hinüber zu drücken, was sehr leicht geht. Der Gummiball öffnet sich wieder und es wird Luft aus der Flasche rechts in die links gesaugt, wodurch aber das Gesammtvolum nicht verändert wird. Durch den Quetschhahn lässt man Wasser auslaufen, bis die beiden Niveaus gleich sind und liest dann ab. Eine Tabelle zur Verwandlung der Cubikcentimeter Stickstoff in Gewicht ist von Dietrich berechnet worden und in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie zweimal mitgetheilt, nämlich Bd. 5, S. 38 und 39 und Band 13 als Tafel VI. Es würde auch hier, wie bei der Kohlensäure, sicherer sein, an demselben Tage und mit demselben Apparate einen Gegenversuch mit einer gewogenen oder gemessenen Menge Salmiak zu machen und danach zu berechnen. Uebrigens leidet die Methode an gewissen Unsicherheiten, da die bromirten Flüssigkeiten nicht haltbar sind. Bei den Kontrolversuchen weiss man, was man zu erhalten hat; wenn man das aber nicht weiss, bleibt man unsicher, ob die ganze Menge des Stickstoffs als Gas entwickelt wurde.

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 225; 14, 247; ferner Paul Wagner, ebendas. 13, 383 und 15, 250.

Digitized by Google

Fig. 167.



Azotometer.

Digitized by Google

Anwendung der Titrirmethode in der Pharmacie.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung kann die Titrirmethode in der Pharmacie finden, indem man durch sehr leichte und sichere Verfahrungsarten den Gehalt vieler Arzneimittel an ihren wirksamen Bestandtheilen ermitteln kann, was sonst nur mittelst zeitraubender Gewichtsanalyse möglich war. Nicht nur, dass der Apotheker beim Ankaufe von Rohwaaren, Säuren, Alkalien, Salzen, sich der Stärke seiner Waare versichern kann, auch die von ihm selbst gefertigten Arzneimittel kann er auf ihren gleichbleibenden Gehalt prüfen. Wir wollen nur die wichtigsten Anwendungen aufführen und dabei der alphabetischen Ordnung der preussischen Pharmacopoe folgen. Wir nehmen an, dass man sich der Grammgewichte und der nach Cubikcentimetern getheilten Büretten bediene.

Zunächst kommen die Säuren.

Acetum concentratum soll nach Angabe der Pharmacopoe 30 Proc. Essigsäurehydrat gleich 25·5 Proc. wasserleerer Essigsäure enthalten. Wenn man 5·1 g Acetum concentratum abwägt, so geben die bis zur blauen Färbung der Lackmustinctur verbrauchten Cubikcentimeter Normalkali direct die Procente an wasserleerer Essigsäure. Wägt man 6 g ab, so erhält man die Procente an Essigsäurehydrat. Da das specifische Gewicht des Acetum concentratum 1·040 ist, so sind $\frac{5·1}{1·040}$ oder 4·9 cbcm gleich 5·1 g. Man kann also, statt 5·1 abzuwägen, in einer engen Pipette 4·9 cbcm Acetum concentratum ablaufen lassen.

Wenn die Essigsäure Salzsäure enthält, so sättigt man sie mit reinem kohlensaurem Natron und bestimmt den Salzsäuregehalt durch chromsaures Kali und Zehntel-Silberlösung. Diese Verunreinigung ist nicht unmöglich, wenn das kohlensaure Natron, woraus das essigsaure bereitet wurde, Kochsalz enthielt.

Acetum crudum. Der Essig soll nach der Pharmacopoea germanica so stark sein, dass 20 Theile 1 Theil wasserleeres kohlensaures Natron sättigen. In diesem Falle enthalten die 20 Theile Essig 1·132 Thle. Essigsäurehydrat, nämlich $\frac{60}{53}$, und diese machen von 20 Theilen 5·66 Proc. aus. Die 20 Thle. Essig müssen in diesem Falle $\frac{1·132}{0·060} = 18·8$ cbcm Normal-Alkali sättigen.

Acetum destillatum soll nach der Pharmacopoea germanica 6 Proc. Essigsäurehydrat enthalten, aber dieselbe Probe aushalten, was nicht ganz richtig ist.

Digitized by Google

Acidum aceticum soll 84 bis 85 Proc. wasserleerer Essigsäure enthalten. Es müssen also 5·1 g, oder, da das specif. Gewicht 1·06 ist, $\frac{5·1}{1·06} = 4·81$ cbcm dieser Essigsäure 84 bis 85 cbcm Normalkali sättigen. Man wird finden, dass es fast nicht möglich ist, dieser Bedingung zu entsprechen.

Acidum hydrochloratum purum und ***crudum*** können sehr scharf durch Normalkali gemessen werden.

Acidum hydrocyanatum wird auf seinen Gehalt sehr scharf nach S. 345 bestimmt.

Acidum nitricum purum, fumans und ***crudum*** können sehr scharf durch Normal-Kalisösung gemessen werden.

Das Atomgewicht der wasserleeren Salpetersäure ist 54. Es müssen also 5·4 g abgewogen oder $\frac{5·4}{1·2} = 4·5$ cbcm abgemessen werden und diese bei reiner Salpetersäure 27·6 cbcm Normalkali sättigen.

Rohe und rauchende Salpetersäure verdünnt man mit warmem destillirten Wasser bis zum Farblosen und misst alsdann ihre Stärke mit Normalkali. Um das Volum von 5·4 g der Säure zu erhalten, dividirt man 5·4 durch das specifische Gewicht der Säure.

Um den Chlorgehalt der käuflichen rohen Salpetersäure zu bestimmen, sättigt man mit reinem kohlensauren Natron oder mit doppelt kohlensaurem Natron und bestimmt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung in bekannter Weise.

Acidum pyrolignosum crudum und ***rectificatum*** werden mit Normalkali durch Antupfen von rothem Lackmuspapier geprüft.

Wenn die Säure die dreibasische (cPO_5) ist, so kann sie mit Ammoniak gesättigt und mit Magnesiamixtur gefällt, der ausgewaschene Niederschlag alkalimetrisch nach Stolba gemessen werden (s. Anhang).

Acidum sulphuricum, verdünnt und concentrirt, kann sehr scharf mit Normalkali bestimmt werden. Von der reinen rectificirten Säure müssen 4 g 81 cbcm Normalkali sättigen. Bei der öligen Consistenz dieser Säure ist das Messen vom Volum nicht zulässig.

Aether aceticus kann nach S. 163 auf seinen wirklichen Gehalt an Aether geprüft werden.

Ammoniacum carbonicum kann auf seine ganze Zusammensetzung untersucht werden. Den Gehalt an Ammoniak bestimmt man mit Normalsäure, die Kohlensäure bestimmt man durch Fällen mit Chlorbaryum und Aetzammoniak, indem man den ausgewaschenen kohlensauren Baryt alkalimetrisch mit Normalsalzsäure und Normalkali bestimmt.

Digitized by Google

Aqua Amygdalarum amararum auf Blausäure nach Seite 374.

Aqua Calcariae nach S. 116.

Calcaria hypochlorosa nach S. 328.

Chloralhydrat, alkalimetrisch nach S. 165.

Cuprum sulphuricum venale. Sein Gehalt an Eisenvitriol kann mit Chamäleon entdeckt und bestimmt werden.

Ferrum. Alle Eisenpräparate können mit grosser Leichtigkeit auf ihren Gehalt an Eisen geprüft werden. Diejenigen, welche organische Körper enthalten, wie *Extr. Ferri pomatum*, *Ferro-Kali tartaricum*, *Ferrum aceticum* u. a., können mit Salpeter geglüht, dann in Salzsäure unter Kochen gelöst, mit Zink reducirt und der Eisengehalt bestimmt werden.

Ueber den Eisengehalt dieser Präparate existiren fast gar keine Angaben, weil man die Mühe der Analyse scheute. Diejenigen Präparate, welche nur Eisenoxydul enthalten sollen, wie *Ferrum sulphuricum*, *Ferrum chloratum*, können ohne Weiteres in saurer Lösung mit Chamäleon ausgemessen werden. Wenn sie mit Zink digerirt mehr Chamäleon zerstören so haben sie auch Oxyd enthalten.

Diejenigen, welche nur Oxyd enthalten sollen, wie *Ferrum sesquichloratum*, dürfen für sich allein kein Chamäleon entfärben. Thun sie es dennoch, so entdeckt und bestimmt man einen Oxydulgehalt durch Chamäleon. Mit Zink digerirt geben sie den ganzen Eisengehalt. Diejenigen Präparate, welche beide Oxyde enthalten dürfen, wie *Ferrum hydricum*, *Ferrum phosphoricum*, geben allein in saurer Lösung den Oxydulgehalt, und nach vorheriger Behandlung mit Zink den ganzen Eisengehalt.

Iodum. Beim Ankauf von Jod kann man dessen Gehalt an reiner Substanz mit unterschwefligsaurem Natron nach S. 259 bestimmen.

Kali aceticum. Sein Chlorgehalt lässt sich durch Silberlösung bestimmen.

Kali carbonicum crudum und ***depuratum*** werden zweckmässig auf ihre Stärke alkalimetrisch geprüft.

Im ***Kali chloricum*** lässt sich der Gehalt an Chlorkalium mit Zehntel-Silberlösung bestimmen.

Kali hydricum fusum kann auf seinen Gehalt an ätzendem Kali durch Normalsäure, an kohlensaurem Kali durch Fällen mit Chlorbaryum und Bestimmen des ausgewaschenen kohlensauren Baryts mit Normalsalzsäure, an Chlorkalium durch Sättigen mit Salpetersäure und Titriren mit Zehntel-Silberlösung geprüft werden.

Ebenso ***Liquor Kali hydrici*** und ***Liquor Natri hydrici.***

Digitized by Google

Im ***Kali nitricum*** kann der Gehalt an Chlornatrium mit Zehntel-Silberlösung bestimmt werden.

Liquor Ammoniaci carbonici und ***caustici*** werden mit Normalsäure gemessen.

Liquor Chlori kann mit arsenigsaurem Natron (nach S. 327) sehr genau ermittelt werden oder nach S. 269.

Im ***Natron nitricum*** und ***sulphuricum*** kann der Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung leicht bestimmt werden.

Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii kann auf seinen Ammoniakgehalt mit Normalsäure untersucht werden.

In den Fruchtsaftsyrupen kann der Gehalt an gebildetem Traubenzucker durch alkalische Kupferlösung erkannt und bestimmt werden.

Tartarus crudus und ***depuratus*** kann auf seinen Gehalt an reinem Weinstein mit Normalkali untersucht werden.

Tinctura Iodi kann durch unterschwefligsaures Natron sehr genau auf seinen Jodgehalt geprüft werden (S. 259).

Viele dieser Prüfungen können ohne Zeitverlust bei Revisionen vorgenommen werden, wobei sie nicht mehr Zeit kosten, als eine Bestimmung des specifischen Gewichtes, und eine ungleich tiefere Bedeutung haben. So unterliegt z. B. die Jodtinctur bei der Revision gar keiner Prüfung, während ihre Titrirung auf den Jodgehalt in wenigen Augenblicken vollendet sein kann. Bei *Liquor Ammoniaci caustici* ist die übliche Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht befriedigend, da man durch Weingeistzusatz das gleiche specifische Gewicht bei weit geringerem Ammoniakgehalt erreichen kann. Eine alkalimetrische Prüfung giebt ein vollkommen richtiges Maass der Stärke.

Endlich ist auch noch zu bemerken, dass die Apotheker an vielen Orten, in kleineren Städten, die chemischen und wissenschaftlichen Rathgeber sind, und dass ihnen bei entsprechender Ausbildung die Analysen von Braunstein, Eisenerzen, Soda und Potasche gern übertragen werden. Zu den absolut nöthigen Apparaten gehört eine Literflasche, zwei Quetschhahnbüretten, eine Chamäleonbürette, eine in 10tel cbcm getheilte Pipette von 10 bis 12 cbcm Inhalt. Bei etwas besserer Ausstattung würde ein Mischcylinder, eine 300-cbcm- und eine 100-cbcm-Flasche hinzutreten. Mit diesen wenigen Apparaten lassen sich alle Arbeiten der Maassanalyse ausführen. In der That haben auch schon viele Apotheker sich in diesen Arbeiten ausgebildet, und neben dem Vortheil für die bessere Ausübung der Pharmacie noch erheblichen Gewinn aus wissenschaftlichen Untersuchungen geerntet.

Digitized by Google

Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mit der Pipette, v. V.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes eines festen Körpers bedarf man zweier Zahlen, nämlich des Gewichtes des festen Körpers selbst, und des Gewichtes eines gleich grossen Volums Wasser. Offenbar würde dieser Bedingung auch genügt sein, wenn man das Volum des Wassers in Cubikcentimetern wüsste, weil dies mit dem Gewichte in einem bekannten Zusammenhange steht. Der feste Körper, von dem wir vorläufig annehmen wollen, dass er in destillirtem Wasser untersinke, wird in Grammen ausgewogen. Man nehme ein Becherglas (Fig. 168) mit geschliffenem Rand und setze es mit etwas Klebwachs auf einen festen, horizontal stehenden Tisch. Ueber den Rand des Glases lege man ein gerades Brettchen von Holz, an dem unten ein in eine Spitze auslaufender Messingdraht oder Messingblech befestigt ist, eine sogenannte Mire. Diese Spitze schwärzt man, indem man sie mit Chlorplatin einreibt und dann leicht mit Talg befettet. Man giesse nun Wasser, gleichgültig ob destillirt oder nicht, in das Glas und lasse zuletzt aus einer Pipette ganz langsam Wasser in das Glas einlaufen, bis die Wasserfläche den schwarzen Stift eben berührt. Man kann dies mit einer wunderbaren Schärfe thun; denn indem sich der helle Himmel auf der Oberfläche des Wassers spiegelt, erscheinen gegen diesen weissen Untergrund die schwarze Spitze und ihr im Wasser gespiegeltes Bild sehr scharf, so dass man den kleinsten Zwischenraum, der durch die Spiegelung doppelt so gross erscheint, wahrnimmt. Im Augenblick, wo das steigende Wasser die schwarze Spitze berührt, ist die glatte Oberfläche des Wassers gestört. Man hebt den Index ab und versenkt nun den gewogenen Körper in das Wasser, saugt mit einer leeren, aber eben befeuchteten und ausgelaufenen Pipette so viel Wasser aus, dass wenn man den Index wieder aufsetzt, die Oberfläche des Wassers denselben nicht berührt. Nun lässt man aus der Pipette Wasser

Fig. 168.

Specifisches Gewicht fester Körper.

Digitized by Google

tropfenweise einfliessen, bis wieder Berührung des Index stattfindet. Das in der Pipette zurückgebliebene Wasser ist nothwendig dem Volum des Körpers gleich. Man liest es einfach nach Cucikcentimetern und Zehntel oder Hundertstel derselben ab. Dividirt man die Anzahl der Cubikcentimeter Wasser in das Gewicht des Körpers, so hat man das specifische Gewicht bei der Temperatur der Graduirung der Pipette.

Ein massiver Glasstopfen wog 44·64 g. Das von ihm beim Untersinken über die Mire erhobene Wasser betrug in fünf Versuchen 18·4; 18·35; 18·4; 18·4; 18·4 cbcm, also in der Mehrzahl 18·4 cbcm. Das specifische Gewicht durch Messung ist $\frac{44{\cdot}64}{18{\cdot}4} = 2{\cdot}426$, durch Wägung 2·434.

Man kann auch das hydrostatische Problem, dass ein schwimmender Körper so viel Wasser verdrängt, als er selbst wiegt, leicht beweisen. Man verfährt in derselben Art wie oben, nur dass man den Körper schwimmen lässt und den Index mehr an der Seite einsetzt.

Eine Glasflasche wog in der Luft 89·34 g. Das in der Pipette zurückbleibende Wasser, als sie schwamm, betrug 89·1 cbcm. Ein Porzellantiegel wog 44·3 g. Als man ihn schwimmen liess, blieben in der Pipette

1. 44·4 cbcm Wasser
2. 44·41 „ „

zurück, also war das Problem vollkommen bewahrheitet.

Dass man das Volum von festen Körpern, etwa Edelsteinen, Goldstufen und anderen Dingen, ohne Wage bestimmen könne, ist schon aus dem Obigen klar.

Da die Dichtigkeit der Flüssigkeit, worin untergetaucht wird, keinen Einfluss auf diese Maassbestimmung hat, so kann man auch Weingeist oder Petroleum statt Wasser anwenden und das specifische Gewicht einer Menge Salze bestimmen, die in Wasser löslich sind. Man hat hier keine Correction für die Flüssigkeit zu machen, weil die Pipette für Wasser graduirt ist.

Die vorstehende in der ersten Auflage dieses Werkes zuerst mitgetheilte Methode hat Veranlassung gegeben zu einer grossen Menge von Modificationen, denen aber allen gemeinschaftlich die Idee zu Grunde liegt, das Volum des verdrängten Wassers durch Messen in Röhren zu bestimmen.

Gesetzt, man habe eine kleine Bürette, welche sehr genau in 10tel Cubikcentimeter eingetheilt ist. Lässt man das Wasser scharf bis an eine gewisse Stelle ablaufen und wirft nun einen festen Körper hinein, dessen absolutes Gewicht vorher bestimmt ist, so steigt das Wasser um ebensoviel als der Körper Volum einnimmt. Man kann also das Volum des Körpers in der Bürette ablesen. Natürlich lässt sich auch jede grössere Bürette zu diesem Zwecke gebrauchen. Die Methode hat den Einwurf, dass das durch Einsenken gestiegene Wasser eine andere Form der Ober-

Digitized by Google

fläche hat, als das durch Abfliessen geebnete. Durch etwas Umschwenken kann man den Meniscus auch herstellen.

Das Ablesen in einer in 10tel Cubikcentimeter getheilten Bürette wird nicht leicht über $^1/_{20}$ cbcm gehen. Wenn diese Schärfe nicht genügt, kann man auch das Volum durch Wägen in folgender Art bestimmen. Eine kleine Glasröhre von der Weite einer Bürette versehe man mit Ausflussspitze und Quetschhahn. In der Mitte bringe man auf der Glasröhre einen einzigen sehr zarten, rund umlaufenden Diamantstrich an. Vor dem Versuche lasse man das Wasser bis an diesen Strich ablaufen und werfe nun den Körper in die Röhre, wodurch das Wasser über die Marke steigt. Sodann lasse man mittelst des Quetschhahns das Wasser in ein kleines sehr genau gewogenes Gläschen abfliessen, bis es wieder an die Marke kommt. Das ausgeflossene Wasser, welches dem Volum des Körpers gleich ist, wird auf einer Wage genau ausgewogen, wo man dann bis in die Milligramme oder $^1/_{1000}$ Cubikcentimeter Wasser gehen kann. Diese Wägung ist jedenfalls schärfer als die Messung in der getheilten Röhre, die nur $^1/_{20}$ cbcm zu schätzen zulässt.

Vielfach hat man das Princip zur Bestimmung des specif. Gewichtes der Kartoffel verwendet. Man habe ein cylindrisches Glasgefäss von 100 bis 120 mm Durchmesser, 150 bis 180 mm Höhe und mit einem Tubulus am Boden versehen. In diesen bringt man mit einem Korke einen messingenen Hahn an, oder eine Glasröhre mit Kautschukrohr, Quetschhahn und Ausflussspitze. Dies Glasgefäss stelle man auf eine feste horizontale Unterlage, dass die geschliffene Randfläche ganz horizontal liegt, etwa mit einer Luftblasennivelle. Nun lege man die Mire wie in Fig. 186 S. 714 auf, fülle mit Wasser bis nahe an die Mire, und lasse aus einer Bürette, deren lange Ausflussspitze bis ins Wasser eintaucht, um keine Wellen zu schlagen, das Wasser sanft einfliessen, bis die Oberfläche des Wassers an die Mire anspringt, was man ungemein scharf sieht. Aus diesem Grunde darf die Oberfläche des Wassers nicht bewegt werden, weil sonst die Wellenberge früher anschlagen. Man hebt nun die Mire ab und legt die in den Augen mit einem Pinsel befeuchtete und vorher gewogene Kartoffel ein, setzt die Mire wieder ein und lässt aus dem Hahn in eine sehr genaue Flasche 100, 200 oder 300 cbcm ausfliessen, bis die Mire in der Luft schwebt. Nun lässt man Wasser aus der Bürette einfliessen, bis wiederum das Wasser an den Zeiger anspringt. Die ausgeflossene Menge Wasser, weniger der aus der Bürette eingeflossenen Menge gibt das Volum in Cubikcentimetern oder das Gewicht in Grammen Wasser an. Indem man dies ins absolute Gewicht dividirt, erhält man das specifische Gewicht. Eine Kartoffel wog 171·77 g. In drei Versuchen verdrängte sie 155·3, 155·8, 156 cbcm Wasser, und dies gibt die specif. Gewichte 1·106, 1·103, 1·101.

Um den Grund der Sicherheit des Einstellens mit der Mire beurtheilen zu können, wurde aus der Bürette Wasser einfliessen gelassen, bis es eben die Mire berührte. Nun liess man Wasser ausfliessen, goss das

Digitized by Google

Wasser in die Bürette zurück, und liess wieder einfliessen bis zum Berühren. Die Bürette zeigte 13·8, 13·6, 14, 13·8, 14, 14 cbcm. Die grösste Differenz beträgt 0·4 cbcm. Da die Oberfläche des Wassers ein Kreis von 108 mm Durchmesser war, so betrug dieselbe $54^2 \times 3{\cdot}14 = 9156{\cdot}24$ qmm. 0·4 cbcm sind aber 400 cbmm; es ist also die Höhe des in den Versuchen schwankenden Wassercylinders $\frac{400}{9156{\cdot}24} = 0{\cdot}044$ mm; also die ganze vorhandene Unsicherheit etwas mehr als 4 Hundertstel Millimeter. Nun kann man aber mit Diamant nicht leicht einen Strich auf ein Glas machen, dessen Breite nicht $^1/_{10}$ mm betrüge; und so ist das Einstellen mit dem Zeiger ungleich schärfer als mit Strichen auf dem Glase.

Noch unsicherer, ja sogar fehlerhaft, ist das Verfahren, das verdrängte Wasser durch freiwilliges Ausfliessen zu messen. Setzt man in den Tubulus des Cylinders eine S-förmig gebogene Glasröhre, und lässt man beim ersten Anfüllen das Glas sich so weit ausleeren, als es diese Röhre mit sich bringt, so müsste nach dem Hineinwerfen der Kartoffel alles über die Ausflussöffnung erhobene Wasser ausfliessen. Dem ist aber nicht so. Die blosse capillare Adhäsion des letzten Tropfens an der Ausflussmündung hält das Ausfliessen gegen 8 mm Höhe zurück gegen jene, dass man einen feuchten Glasstab oder Bindfaden an die Ausflussmündung anlegt. Endlich ist bei abnehmender Höhe der drückenden Säule das tropfenweise Ausfliessen sehr langsam und dauert oft $^1/_4$ Stunde lang.

Es gibt deshalb kein Verfahren, welches nur annähernd dieselbe Schärfe gäbe, als das Anspringenlassen an die aufgelegte schwarze und mit Talg bestrichene Mire.

Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten mit maassanalytischen Apparaten.

Da diese Apparate auf absolutes Gewicht von destillirtem Wasser von 14^0 R $= 17{\cdot}5^0$ C. geaicht sind, so kann man sie auch zum Bestimmen des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten benutzen. Man muss aber dann unterscheiden, ob die Aichung auf „trocken“ oder auf „auslaufen“ gemacht ist. Die Flaschen von 250, 300, 500, 1000 g Wasser sind trocken geaicht und man hat sie also nur zu tariren, dann bis an die Marke zu füllen und das absolute Gewicht des Inhaltes zu bestimmen, und dies durch die Aichung dividirt gibt das specifische Gewicht. Die

Digitized by Google

grösseren Flaschen dienen passend bei Mineralwassern, Salzsoolen, Wein, Bier und ähnlichen Flüssigkeiten, die nicht weit von Wasser abstehen. Man thut in jedem Falle gut, seine Messflaschen einmal mit seinen eigenen Gewichten auf die Richtigkeit der Aiche zu probiren.

Die 100 cbcm-Flasche ist auf Auslaufen geaicht und kann also gefüllt nicht verwendet werden. Doch würde eine solche Flasche wegen der runden Zahl und wegen der passenden Grösse des absoluten Gewichts hier den besten Dienst leisten. Besitzt man eine solche Flasche ohne Marke, so richtet man sie zu dieser Arbeit in der Weise ein, wie oben S. 693 unter „Bier, Wein" genauer beschrieben ist.

Bei der Benutzung stellt man die Wage ins Gleichgewicht, füllt die leere Flasche mit der zu bestimmenden Flüssigkeit genau bis an die Marke, stellt dann die Flasche auf die eine Seite und die Tara auf die andere Seite der Wage, und bestimmt nun das Gewicht, um welches die Flüssigkeit mehr oder weniger wiegt, als dasselbe Volum Wasser. Diese Gewichtsmenge addirt man zu 100, wenn die Flüssigkeit mehr wiegt, oder zieht von 100 ab, wenn sie weniger wiegt. Diese Operation kann auf dem analytischen Wege geschehen, wovon wir annehmen, dass Milligramme darauf ausgewogen werden können. Gesetzt, man habe auf die Seite der Tara 13·578 g zulegen müssen, so wiegt die Flüssigkeit 100 + 13·578 = 113·578 g und ihr specifisches Gewicht ist 1·13578; oder man habe auf die Seite der Flasche 9·939 g zulegen müssen, so wiegt die Flüssigkeit

$$\begin{array}{r} 100 \\ -\ 9{\cdot}369 \\ \hline 90{\cdot}631\,g \end{array}$$

und ihr specifisches Gewicht ist 0·90631.

Man erhält so das specifische Gewicht auf 5 Decimalen, von denen 3 sicher sind. Es ist dies eine sehr vortreffliche Methode, das specifische Gewicht mit grosser Schärfe zu bestimmen, und diese hängt, ausser der Richtigkeit der Gewichte und der Aiche, wesentlich ab von der Enge des Halses der Flasche. Diese hat aber eine gewisse Grenze, weil sich Luft und Wasser im Halse ausweichen müssen. Ist die Weite unter 5 mm, so hat das Eingiessen der Flüssigkeit, das nachherige Reinigen und Trocknen der Flasche besondere Schwierigkeiten. Um das zu vermeiden, hat man der Messflasche zwei Mündungen gegeben, durch deren eine die Flüssigkeit eintritt und durch die andere die Luft austritt.

Dieselben Bedingungen leistet eine Pipette in noch vollkommnerem Maasse, weil hier Eingang und Ausgang an verschiedenen Enden sind. Die Pipetten sind nun alle auf Ausfluss geaicht, weil man das Ausspülen vermeiden will, und das geht auch bei Titrirflüssigkeiten sehr gut, weil alle wässrig und sehr verdünnt sind.

Beim Bestimmen des specifischen Gewichts kommen aber Flüssigkeiten von sehr verschiedener Kohäsion vor, und man kann sich also nicht,

Digitized by Google

auf gleichmässiges Ausfliessen verlassen. Es müssen also die Pipetten, welche dazu dienen sollen, trocken geaicht werden. Nachdem eine solche Pipette von 50 oder 100 g Wasser eine richtige Marke erhalten hat, versieht man sie am oberen Ende mit einem Kautschukrohr und Quetschhahn, saugt die Flüssigkeit bis über die Marke ein und lässt mit Hülfe des Quetschhahns bis an die Marke ablaufen. So legt man sie auf die Wage und bestimmt das absolute Gewicht des ganzen Systems. Zieht man davon das vorher bestimmte absolute Gewicht der trocknen Pipette mit Quetschhahn ab, oder hat man eine richtige Tara, wie oben, auf die entgegengesetzte Schale gestellt, so erhält man das absolute Gewicht der Flüssigkeit, welches mit jenem des Wassers dividirt das specifische Gewicht der Flüssigkeit gibt.

Auf gewöhnlichen Wagen ist die Länge der Pipette unbequem. Man kann sie auch an dem Oehr des Quetschhahns aufhängen. Auch hat man ein auf die untere Spitze aufgeschliffenes Becherchen angesetzt, welches das Heraustreten einzelner Tropfen verhindert.

Bestimmung des specifischen Gewichtes der festen Körper als Schwimmer, und der flüssigen durch Schwimmer.

Ein fester Körper in einer Flüssigkeit von gleichem specifischen Gewichte sinkt weder zu Boden, noch schwimmt er mit Hervorragung, sondern er schwebt an jeder Stelle in vollkommener Ruhe. Wegen der grossen Beweglichkeit der Flüssigkeit ist es übrigens sehr schwer, diese Bedingung zu erfüllen. Wenn man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit durch Zersetzen von concentrirter Salzlösung oder Wasser so lange verändert, bis der Körper schwebt, ohne zu steigen und zu sinken, so hat er das specifische Gewicht der Flüssigkeit, und man hat nur das specifische Gewicht der Flüssigkeit zu bestimmen, was allenfalls mit Spindeln geschehen könnte, um das des festen Körpers ermittelt zu haben. Es ist dies eine der leichtesten Methoden, das specifische Gewicht der Kartoffeln zu bestimmen. Im reinen Wasser sinkt eine Kartoffel zu Boden. Löst man Kochsalz darin auf, oder mischt man gesättigte Kochsalzlösung hinzu, die bekanntlich das specifische Gewicht 1·205 hat, so tritt ein Punkt ein, wo die Kartoffel sich vom Boden erhebt und in der Flüssigkeit ruhig schwebt. Senkt man eine Spindel, welche das specifische

Digitized by Google

Gewicht anzeigt, in die Flüssigkeit, so hat man das specifische Gewicht der Kartoffel ohne eine Wägung ermittelt. So lassen sich die specifischen Gewichte von fetten Oelen in Gemengen von Weingeist und Wasser bestimmen, im Ganzen aber nur sehr wenige feste Körper, deren specifisches Gewicht nicht hoch ist, und die in gesättigten Salzlösungen noch zum Schwimmen kommen.

Umgekehrt kann man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bestimmen, wenn man es durch Zumischen von Wasser so lange verändert, bis ein Schwimmer von vorher ermitteltem specifischem Gewichte darin schwebt, ohne zu sinken und zu steigen. Von Oechsle in Pforzheim wurde dies Princip angewendet, um die zunehmende Dichtigkeit des eingekochten Zuckerklärsels durch aufsteigende hohle Messingkugeln zu ermitteln, und Friedrich Scheefer in Mainz hat dasselbe angewendet, um den Weingeistgehalt von Wein und Bier zu bestimmen. Gesetzt, man habe einen Wein abdestillirt, dass sein ganzer Weingeistgehalt im Destillate enthalten sei; man bringe nun ein Glaskügelchen hinein, welches das specifische Gewicht eines 1procentigen Weingeistes hat, und verdünne so lange mit destillirtem Wasser, bis das anfangs unten liegende Glaskügelchen zu schweben anfängt, so enthält die Flüssigkeit 1 Procent Alkohol, und man hat nur ihr Volum abzulesen, um den ganzen Weingeist zu haben. Die Darstellung des Glaskügelchens ist allerdings sehr mühsam, es würde jedoch diese Mühe wohl verwendet sein, wenn das Verfahren nicht an einem anderen principiellen Fehler litte, dass man den Fehler multiplicirt. Denn gesetzt man habe einen 12procentigen Wein abdestillirt, so macht man den Fehler des Kügelchens zwölfmal. Da nun doch die Destillation nicht vermieden werden kann, so erscheint das Verfahren viel weniger sicher, als das Mindergewicht von 100 cbcm Destillat in einer genauen 100 Cubikcentimeterflasche auf der Wage zu bestimmen. Ausserdem dauert das Stellen der Flüssigkeit durch Vermischen ungleich länger, als eine genaue Abwägung, die jedenfalls dieselbe Schärfe gibt, wie die nach demselben Verfahren bearbeiteten Tabellen.

Ebenso hat ein anderes Princip, das specifische Gewicht der Flüssigkeiten mit der Uhr zu bestimmen, keine Anwendung gestattet. Die Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten ist nach der Theorie nur von der Druckhöhe, aber nicht von der Dichtigkeit der Flüssigkeit abhängig. Es müssen deshalb unter gleichen Verhältnissen in derselben Zeit von allen Flüssigkeiten gleiche Volumina ausfliessen. Es verhalten sich dann die specifischen Gewichte wie die absoluten Gewichte in gleicher Zeit ausgeflossener Mengen, und umgekehrt müssen sich die Auslaufszeiten für gleiche Gewichte umgekehrt wie die specifischen verhalten. Man hätte demnach nur die Auslaufszeiten für ein gleiches Gewicht Wasser und das einer anderen Flüssigkeit zu bestimmen, und durch Division der Auslaufszeit des Wassers in die Auslaufszeit der anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht der anderen Flüssigkeit zu bestimmen. Beim Versuche zeigte sich jedoch, das die Kohäsion der verschiedenen Flüssigkeiten

Digitized by Google

das Gesetz in sehr merkbarer Weise verdeckt, sowie denn auch die Auslaufszeiten für gleiche Volumina durchaus nicht gleich waren.

Ueber die Erfindung neuer maassanalytischer Methoden.

Wenn man für einen noch nicht unter die Bürette gebrachten Körper eine neue Bestimmungsmethode sucht, so muss man dabei nach einem gewissen System verfahren, wenn man sich nicht vergebliche Arbeit machen will. Bei Bearbeitung des Lehrbuches der Titrirmethode habe ich häufig Gelegenheit gehabt, die dabei zu befolgenden Grundsätze kennen zu lernen, nachdem ich öfter durch planloses Verfahren auf weiten Umwegen zu keinem Resultate gekommen bin.

1. Zuerst betrachtet man den Körper, ob er sich unter eine der grossen Gruppen der analytischen Methoden, der Alkalimetrie, Oxydationsanalyse oder Fällungsanalyse unterbringen lasse. Für Alkalimetrie wird nicht viel mehr übrig sein, nachdem die meisten Stoffe auf diesen Gesichtspunkt bereits ins Auge genommen sind.

Sodann betrachtet man sein Verhalten zu Sauerstoff und Chlor und es legt sich dann die Frage vor, ob er zwei Oxydationsstufen oder Chloride habe, die leicht in einander übergehen. Die nächste Frage ist, ob seine niedrigste Oxydationsstufe Jodstärke entfärbt oder nicht, und man prüft dieselbe mit Jodlösung und Stärke. Spricht diese Probe nicht an, so prüft man sie in saurer Lösung mit Chamäleon, welches noch viele Körper oxydirt, auf welche Jod nicht mehr wirkt (Oxalsäure, Eisenoxydul).

2. Das reichste Feld bieten noch die Fällunganalysen. Man hat dabei ins Auge zu fassen, ob der Körper eine unlösliche Verbindung habe und schlägt zu diesem Zwecke Rose's analytische Chemie, ersten Theil, nach, worin die Reactionen aller Stoffe mit der grössten Zuverlässigkeit angegeben sind. Ferner consultirt man Gmelin's Chemie unter dem betreffenden Stoffe und Fresenius' analytische Chemie, worin man alle bekannten Verhältnisse und gute Gewichtsanalysen findet. Man betrachtet dabei jede Methode, ob sie sich nicht zu einer volumetrischen umwandeln lasse.

3. Hat man eine anscheinend passende Verbindung ins Auge gefasst, so prüft man zuerst, ob die Enderscheinung deutlich ist. Dazu kann man sich untitrirter Flüssigkeiten bedienen. Bei einer wirklichen

Digitized by Google

Fällung ist zu beachten, ob sich der Niederschlag leicht absetzt, ob man das Aufhören der Fällung deutlich sehen kann, oder ob ein Ueberschuss des Fällungsmittels sich durch eine deutliche Erscheinung erkennen lasse und ob der Niederschlag in einem Ueberschuss des Fällungsmittels merkbar löslich ist, wie phosphorsaures Eisenoxyd in essigsaurem Eisenoxyd. Am günstigsten ist es, wenn man den Indicator in die Flüssigkeit selbst bringen kann. Die an der Einfallstelle auftretende Reaction mit dem Indicator muss durch Umschütteln wieder verschwinden (chromsaures Silberoxyd in Chlormetallen, Jodstärke in unterschwefligsaurem Natron etc.).

Ist dies nicht zulässig, so muss man prüfen, ob sich der Ueberschuss des Fällungsmittels in sehr kleinen Mengen durch eine Reaction, Tüpfeloperation, entdecken lasse.

Ferner hat man zu prüfen, ob Erwärmung oder Schütteln zur Abscheidung günstig wirken.

4. Wenn diese Bedingungen günstig ausfallen, so hat man zuerst zu prüfen, ob die Resultate constant sind. Man fasst mit einer Pipette 10 cbcm des gelösten zu bestimmenden Körpers ab, und bestimmt die Menge des zu verbrauchenden Körpers, indem man diesen in eine Bürette bringt und die Enderscheinung hervorruft. Man wiederholt diesen Versuch mit denselben Flüssigkeiten und Röhren einige Male, um zu sehen, ob man immer dieselbe Zahl erhalte. Die Differenzen mehrerer Versuche dürfen höchstens um 1 bis 2 Proc. schwanken. Sind die Zahlen sehr verschieden, so ist die Methode unbrauchbar.

5. Man hat nun ferner zu prüfen, ob die Resultate proportional sind. Man misst 10, 20, 30, 40 cbcm der Flüssigkeit ab und bestimmt die Substanz aus derselben Bürette. Stehen die verbrauchten Cubikcentimeter in demselben Verhältnisse wie die angewandten Stoffe, so ist auch dieser Punkt günstig erledigt.

6. Man hat dann zu prüfen, ob die Resultate bei Verdünnungen constant bleiben. Die Ausführung ergibt sich von selbst. (Chamäleon gibt mit Eisen bei jeder Verdünnung gleiche Zahlen; Jodlösung gegen Zinnchlorür, Jodwasserstoff gegen Eisenoxydsalze nicht.)

7. Man hat zu prüfen, ob die Resultate im System richtig sind, d. h. ob die angewandten Mengen der sich fällenden Körper im Atomverhältnisse stehen. (Silber gegen Chlor, arsenige Säure gegen Jod sind systematisch richtig; Bleioxydsalze gegen chromsaure Salze nicht.) Im ersten Falle eignet sich die Methode zu einer systematischen, worin die titrirten Flüssigkeiten nach dem Atomgewicht hergestellt werden können.

Sind die Fällungen nicht systematisch richtig, so ist noch die Möglichkeit vorhanden, eine empirische titrirte Flüssigkeit darzustellen. Um dies zu ermitteln, stellt man sich $^1/_2$ Liter titrirter Zehntelflüssigkeit dar, indem man $^1/_{20}$ Atom des zu bestimmenden Körpers zu 500 cbcm löst. Nun wägt man den zu bestimmenden Körper chemisch rein, ebenfalls im Atomgewicht, ab, z. B. $^1/_{100}$ Atom, löst ihn und bestimmt mit der titrirten Flüssigkeit. $^1/_{100}$ Atom des Körpers würde 100 cbcm der titrirten

Digitized by Google

Flüssigkeit verbrauchen. Hat man mehr verbraucht, so berechnet man die Menge des Fällungsmittels aus der Zusammensetzung, und erfährt dadurch das Verhältniss beider Körper zu einander. In diesem Falle hat es keinen Zweck, das System beizubehalten, und man berechnet nun die Menge des fällenden Körpers, welche für 1 *g* des zu bestimmenden genügt. Löst man die zehnfache Menge des fällenden Körpers zu 1 Liter, so wird der zu bestimmende zu 1 *g* abgewogen, und die Cubikcentimeter sind nun Procente.

8. Es ist immer vorzuziehen, wenn der zu bestimmende Körper selbst gefällt wird. Bietet dieses aber keine deutliche Enderscheinung dar, so ist es oft möglich, den Körper mit einem zweiten zu fällen, der sich bestimmen lässt. So wird Kalk durch die mitgefällte Oxalsäure mittelst Chamäleon, Phosphorsäure durch das mitgefällte Eisenoxyd bestimmt. Dabei ist vor Allem zu beachten, ob der Niederschlag eine constante Zusammensetzung hat, ob er sich im Fällungsmittel nicht löst, ob Verdünnung oder Erwärmung auf die Zusammensetzung keinen Einfluss haben.

Zuweilen liegt die Handhabe zur Bestimmung noch entfernter. Der gefällte Körper kann mit einem dritten Körper behandelt eine Erscheinung geben, die zur Bestimmung geeignet ist.

Die Sammlung und Mittheilung dieser Grundsätze bei Aufsuchung neuer maassanalytischer Methoden schien dadurch gerechtfertigt, weil sehr häufig Methoden auf einen oder zwei Versuche gestützt publicirt werden, die bei näherer Prüfung nicht stichhaltig sind, indem die Erfinder alle die Verhältnisse, welche durch Verdünnung, Erwärmung bedingt werden, gar nicht zum Gegenstand ihrer Untersuchung gemacht haben.

Digitized by Google

NACHTRÄGE.

Zu Seite 73:

Lackmus.

Nach V. Wartha[1]) enthält der Lackmus Indig als diejenige Substanz, die den einfachen wässerigen Auszug weniger empfindlich macht. Der säureempfindliche Farbstoff soll in möglichster Reinheit in der Art erhalten werden, dass man den wässerigen Lackmusauszug zur Trockne eindampft und den gepulverten Rest mit absolutem Alkohol, der etwas mit Eisessig versetzt ist, mehrere Male auszieht. Der jetzt zurückbleibende Farbstoff soll so empfindlich sein, dass er kohlensaure Erden ebenso deutlich wie Kochenille anzeigt. Es hängt jedoch diese Qualität nicht von der Empfindlichkeit des Farbstoffs ab, sondern von dem Umstande, dass der Farbstoff eine stärkere Säure als Kohlensäure ist.

Behandelt man Lackmuskuchen nach der S. 73 angegebenen Methode, so bleibt das kohlensaure Alkali, welches nach meinen Versuchen Kali ist, dabei und muss durch Sättigung unschädlich gemacht werden. Ich finde es am einfachsten, den Lackmus in der folgenden Weise zu behandeln. Man übergiesst die Lackmuskuchen mehrere Male mit heissem destillirten Wasser, und erschöpft so den grössten Theil des Farbstoffs. Die wässerigen Auszüge dampft man ein und übersättigt sie mit Essigsäure, wobei Kohlensäure sich reichlich entwickelt. Man dampft nun zur Konsistenz eines dicken Extractes, nicht zur Trockenheit, ein und bringt diese Masse in ein Glas, worin man sie mit 90procentischem Weingeist reichlich übergiesst. Der blaue Farbstoff wird gefällt, und ein rother Farbstoff sowie das essigsaure Kali lösen sich auf. Man filtrirt und wäscht mit Weingeist aus. Der zurückbleibende Farbstoff wird in warmem Wasser gelöst und filtrirt.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 1876, S. 217.

Digitized by Google

Zu Seite 80:

Pflanzenpigmente und Farbenwechsel.

Als Indicator bei Alkalimetrie empfiehlt Luck [1]) das Phenolphtalein, welches von Baeyer zuerst dargestellt und durch Behandeln von Carbolsäure, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhalten wird. Dasselbe soll in verdünnter wässeriger oder schwach angesäuerter Lösung vollkommen farblos sein, und durch den geringsten Ueberschuss von Alkali in intensives Purpurroth übergehen. Der Farbenübergang sei ganz plötzlich und die Färbung sehr intensiv. Es ist zu erwarten, dass die sehr umständliche Darstellung von einer Fabrik unternommen und dadurch den einzelnen Analytikern erspart werden wird.

Man löst zur Anwendung 1 Theil Phenolphtalein in 30 Theile Weingeist und setzt der Probe von etwa 100 cbcm nur wenige Tropfen zu.

Zu Seite 120:

Salpetersäure als Ammoniak bestimmt.

Von den verschiedenen zur Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak vorgeschlagenen Methoden ist die mit Zink und Eisenfeile in Alkali entschieden vorzuziehen, im Vergleich zu platinirtem Zink und Aluminium. Das Zink muss aber eine ziemliche Vertheilung haben, wenn die Arbeit rasch und sicher verlaufen soll. Das pulverige Zink, welches in Zinkhütten gewonnen wird, eignet sich nicht dazu, weil es immer viel Zinkoxyd enthält und eine zum Blasenwerfen und Uebersteigen geneigte Flüssigkeit gibt. Man kann das Zink in der folgenden Weise leicht richtig vorbereiten. Man schmilzt Zink in einem hessischen Tiegel, giesst eine kleine Menge in einen eisernen Mörser und fährt sogleich mit heftigen Keulenschlägen in dasselbe hinein. Man erhält dadurch viel pulveriges Zink von glänzender Oberfläche. Man entleert den Mörser und giesst eine neue, aber immer kleine Menge Zink hinein, welches man ebenso vertheilt. Dies Pulver gibt eine schnelle und sichere Wirkung.

Um das Ammoniak nicht als Rest zu bestimmen, fängt man es in zwei hinter einander stehenden Gefässen auf, von denen das erste reines

[1]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 16, 332.

Digitized by Google

Wasser, das zweite eine sehr kleine, aber gemessene Menge einer titrirten Säure enthält, die jedenfalls für die ganze Menge des Ammoniaks nicht ausreicht. Nach geschehener Destillation vereinigt man die beiden Flüssigkeiten und misst mit Normal- oder Zehntel-Normalsäure aus. Man hat dann titrirtes Alkali nicht nöthig. In das Destillationskölbchen, welches etwas geräumig sein muss, soll immer Paraffin zur Milderung des Blasenwerfens gegeben werden. Man bleibt bei alledem immer unsicher, ob die ganze Menge des Ammoniaks entwickelt ist.

Zu Seite 260:

Jod in unlöslichen Jodiden.

Die Jodide von Silber, Quecksilber und das Jodür von Kupfer können durch Eisenchlorid nicht vollständig zersetzt werden. Sie bedürfen nach Mensel[1]) zur Bestimmung des Jods einer Vorbereitung. Man löst dieselben dazu in möglichst wenig unterschwefligsaurem Natron, fällt dann kochend mit Schwefelnatrium und filtrirt. Das Metall bestimmt man aus dem gefällten Schwefelmetall in entsprechender Weise. Das Jod geht in die Lösung über. Diese wird eingedampft, geglüht, wodurch Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron entsteht. Man stumpft mit Salzsäure ab, lässt die schweflige Säure entweichen, und destillirt mit einem grossen Ueberschuss von Eisenchlorid. Das Jod wird dann weiter nach S. 102 und 261 im Destillate bestimmt.

Zu Seite 288:

Kupferoxyd.

Statt des unterschwefligsauren Natrons kann man sich vortheilhaft einer verdünnten Zinnchlorürlösung bedienen, die man gegen empirische Kupferlösung (19·675 g krystallisirtes Kupfervitriol zu $^1/_2$ Liter) feststellt. Die Kupferprobe darf kein Eisenoxyd enthalten. Jodkalium setzt man in nicht grossem Ueberschuss oder erst allmälig zu, dann Stärkelösung mit Salmiak und aus der Blasebürette das Zinnchlorür, bis die Bläuung nicht wiederkehrt.

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, 137.

Digitized by Google

Zu Seite 295:

Eisenbestimmung.

Eine abgekürzte Methode zur Bestimmung des Eisens aus der Chloridlösung wird von Uelsmann[1]) empfohlen. Es ist die von Fresenius eingeführte, weniger die Rückmessung mit Jodlösung. Das Verschwinden der letzten Spur der gelblichen Farbe des warmen Eisenchlorids und der Uebergang ins vollkommen Farblose ist das Ende der Operation. Die Methode geht ganz leicht und ist wohl die kürzeste für jede Eisenbestimmung. Man löst die Probe in Salzsäure und sichert die Verwandlung in Oxyd oder Chlorid durch kleine Mengen chlorsaures Kali, welche man in die kochende Flüssigkeit bringt, bis alles Oxydul in Oxyd übergegangen ist, und das überschüssige chlorsaure Kali durch Kochen zersetzt ist. Probe mit einem Tropfen Kaliumeisencyanid auf Porzellan, der mit der Flüssigkeit eine rein braune, nicht grünliche Farbe geben muss. Zwei Umstände sichern das Gelingen der Analyse: 1) die Flüssigkeit muss stark salzsauer, koncentrirt, und nahe dem Siedepunkte sein, und 2) sie darf nach der Reduktion keine anderweitige Farbe oder gefärbten Niederschlag enthalten. Die Probe muss also klar und koncentrirt sein.

Am schönsten sieht man den Uebergang in einer Porzellanschale bei gutem Tageslicht, dagegen nicht bei künstlichem Licht, weil dabei Gelb zu sehr ausgelöst wird.

Die Einwirkung des Zinnchlorürs ist nicht so rasch wie die des Chamäleons und man muss gegen Ende zwischen jedem Zusatze etwas warten, ob keine fernere Entfärbung stattfindet, und auch damit die durch das Zinnchlorür abgekühlte Flüssigkeit wieder warm werde. Man kann es so treffen, dass nach dem Abkühlen und nach Zusatz von Stärkelösung der erste Tropfen Jodlösung blau färbt. Es empfiehlt sich jedenfalls, diese Probe zu machen, um sicher zu sein, dass man nicht zu viel Zinnchlorür verbraucht habe. Das Reagens wird am besten in einer Blaubürette (S. 22) angewendet, weil man mit dieser am leichtesten über die auf der Lampe stehende Kochflasche kommen kann.

Was man der Methode mit einigem Rechte entgegenstellt, ist, dass der Uebergang aus einem sehr schwachen Gelb ins Farblose nicht scharf genug sei. Bei verdünnten Flüssigkeiten ist das richtig, dagegen bei koncentrirten sieht man sehr genau. Es soll deshalb auch die Zinnlösung nicht zu verdünnt sein; am besten hat sie die Stärke, dass sie der empirischen Eisenchloridlösung annähernd gleich ist. Aus dem Grunde hat

[1]) Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chem. 16, 50.

Digitized by Google

auch Fresenius das Rückmessen mit Jodlösung empfohlen, und auf die Anwendung zweier Flüssigkeiten, von denen die eine nicht stabil ist, bezieht sich meine Aeusserung, dass die Methode für Hüttenleute nicht passend wäre. Um die Anwendung von nur einer Flüssigkeit mit der Schärfe der Jodstärkereaktion zu vereinigen, empfehle ich die folgende Modification der Methode.

Man setzt das Zinnchlorür aus der Bürette zu, bis nur ein leichter Stich von Gelb noch sichtbar ist; dann fügt man ein Körnchen Jodkalium zu und schliesst das Glas mit einem unten zugeschmolzenen Trichter, der kaltes Wasser enthält. Nach dem Erkalten setzt man Stärkelösung zu, und nimmt die blaue Farbe mit einigen Tropfen Zinnchlorür weg. Jetzt erst wird das Zinnchlorür abgelesen, wenn die blaue Farbe nicht wiederkehrt. Unmittelbar daran schliesst sich eine technische Bestimmung der

Salpetersäure

in Mutterlaugen und rohen Salpetern, indem man das durch die Zersetzung der Salpetersäure entstandene Eisenoxyd oder Chlorid nach obiger Methode ausmisst.

Zu Seite 308:

Salpetersäure.

Die auf den Namen Marx (Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chem. 7, 412) stehende Bestimmungsmethode der Salpetersäure mit Indigolösung aus 1868 ist schon von Boussingault im Jahre 1858 beschrieben und angewendet worden. Siehe Compt. rend., Juni 1858, Nr. 24; daraus in Dingl. polyt. Journ. 149, 278. Die Methode ist übrigens ganz unzuverlässig und deshalb auch unbrauchbar.

Für 2 cbcm einer Flüssigkeit, die je 1 mg Salpetersäure in Gestalt von Kalisalpeter enthielt (1·872 g zu 1 Liter), wurden dicht hinter einander die Zahlen 2·2, 3·4 und 4·5 cbcm Indiglösung erhalten; für 5 cbcm 5·4 cbcm Indiglösung, für 10 cbcm 14·2. Diese Zahlen sind nicht proportional.

Wenn man zu einer blau titrirten Flüssigkeit wiederum Salpeterlösung hinzufügt, so verschwindet die blaue Farbe nicht mehr, auch wenn man längere Zeit erwärmt. Betupft man aber diese Flüssigkeit mit einem Glasstab, der ganz wenig in salpetrigsaures Kali getaucht ist, so geht die Entfärbung wieder weiter. Es findet also die Zersetzung gar nicht zwischen Salpetersäure und Indigo, sondern zwischen einem Zersetzungsprodukt der Salpetersäure und Indigo statt; daher denn auch die Vorschrift, rasch zu arbeiten, damit die Bedingungen der Fortsetzung des Angriffs nicht verfliegen, wie sie das nach Vollendung der Arbeit sind, und dann auch nicht durch neuen Salpeterzusatz wieder hervorgerufen

Digitized by Google

werden. Es ist nun an der Methode von Goppelsroeder, Trommsdorff u. A. geschickt geflickt worden, und jeder, der sich derselben bediente, hat sich zuerst darauf einüben müssen. Gleichbleibende Zahlen erhielt man durch genaue Einhaltung aller Verhältnisse, dass dieselben aber richtig seien, ist nicht gewährleistet. Es ist nicht einzusehen, was die so grosse Menge Schwefelsäure nützen solle. Um schnell zu arbeiten, wird das frische Wasser in kleinen Mengen verwendet. Nimmt man 25 cbcm, so wird der Fehler auf das Liter mit 40 multiplicirt; bei 50 cbcm mit 20 und bei 100 cbcm mit 10.

Anläufe zur Bestimmung der Salpetersäure auf alkalimetrischem Wege. Wenn es gelingt, die NO_5 so zu zerstören, dass an ihre Stelle keine neue oder nur eine schwache Säure (CO_2) tritt, so müsste es auch gelingen, diese Säure alkalimetrisch zu bestimmen. In diesem Sinne wurden folgende Wege, sämmtlich ohne entsprechenden Erfolg, versucht.

1) 0·5 g Natronsalpeter wurde mit 2·5 g Kupferoxydul geschmolzen. Das Filtrat war = 4 cbcm Normal-Salzsäure = 0·340 g Natronsalpeter (zu wenig). 2) Mit Spatheisenstein: gab zu wenig. 3) Mit gefälltem metallischen Kupfer: gab zu wenig. 4) Mit weinsaurem Kalk: verpuffte und gab Verluste. 5) Mit oxalsaurem Kalk: zu wenig. 6) Mit oxalsaurem Eisenoxydul: nicht brauchbare Zahlen. 7) Mit oxalsaurem Manganoxydul: nichts.

Zu Seite 352:

11. Kalibestimmung.

Das Kaliumplatinchlorid als solches kann nur mit dem Filtrum gewogen werden, wobei eine gleiche Austrocknung vorausgesetzt wird. Solche Wägungen auf gewogenem Filtrum haben immer etwas Missliches, weshalb wir in allen Fällen, wo es zulässig ist, das Filtrum lieber verbrennen. Je kleiner die Menge des Platindoppelsalzes ist, desto grössere Fehler kann man leicht begehen. Ich suchte daher die Menge des Kalis durch Titrirung eines in dem Salze enthaltenen Stoffes zu ermöglichen [1]). Als ein solches konnte nur das Chlor genommen werden. Das Chlorplatinkalium wird von der Hitze nur theilweise zersetzt, indem ein Theil des Chlorplatins leicht unzersetzt übrig bleibt.

Dagegen wird das Salz leicht zersetzt, wenn man es mit der doppelten Menge oxalsauren Natrons im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Auslaugen lässt sich das Chlor leicht durch $^1/_{10}$ Silberlösung bestimmen.

Zur Prüfung des Verhaltens wurde 0·5 g reines Chlorplatinkalium

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 208.

Digitized by Google

mit 1 g oxalsaurem Natron innig zerrieben, in einen Platintiegel gebracht und der Achatmörser mit oxalsaurem Natron rein gespült. Die Zersetzung geht bei dunkler Rothglühhitze vor sich und die Masse schmilzt leicht, weil ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium entsteht. Der Rest im Tiegel wird mit reinem destillirten Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat auf rothes Lackmuspapier nicht mehr reagirt. Das Filtrat wird mit Essigsäure annähernd neutralisirt, neutrales chromsaures Kali zugesetzt, und dann mit $^1/_{10}$ Silberlösung austitrirt. In zwei Operationen wurden

1) 61 cbcm
2) 61·2 „ $^1/_{10}$ Silberlösung verbraucht.

Da das Platinsalz 3 Atome Chlor enthält, so ist jedes Atom der Silberlösung $= {}^1/_3$ von $^1/_{10000}$ Atom Kali $= \frac{0{\cdot}004711}{3} = 0{\cdot}00157$ g Kali.

Die erste Analyse ergibt		0·09577	g Kali
Die zweite	„ „	0·096084	„ „
Berechnet		0·09635	„ „

Das Filtrum mit dem Platin eingeäschert gab

1)	0·2035	g Platin
2)	0·2010	„ „
3)	0·2030	„ „
berechnet	0·2024	„ „

Sind die Mengen des Chlorplatinkaliums sehr klein, so befeuchtet man dasselbe und das Filtrum mit einer concentrirten Lösung von neutralem oxalsauren Kali, lässt austrocknen und äschert dann im bedeckten Tiegel ein.

Zu Seite 399:

Zeile 7 v. o.: Schärfer ausgerechnet ist die Formel für Chlorkalium

$$x = 4{\cdot}63489\ S - 7{\cdot}647047\ C$$

und bequemer

$$x = 4{\cdot}635\ S - 7{\cdot}647\ C.$$

Zu Seite 487:

Phosphorsäure in Phosphoriten.

Schumann[1]) verwirft die einfachste Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten durch vorläufige Fällung des Kalks mit Oxalsäure

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 11, 394.

Digitized by Google

und nachheriger Ausfällung der PO_3, mit Magnesiamixtur aus den Gründen, dass man die Kieselerde nicht abgeschieden hat, dass der oxalsaure Kalk und die Essigsäure etwas löslich sei, und weil seine pyrophosphorsaure Bittererde etwas Schwefelsäure enthalten habe. Diese Einwürfe sind unerheblich. Lahnphosphorite mit Salzsäure aufgeschlossen, dann filtrirt und zur Trockne gebracht, hinterliessen keine Spur Kieselerde, sondern dieselbe ist schon als Quarz darin vorhanden. Lösliche Kieselerde konnte nur durch Zeolithe hineinkommen. Allein selbst in diesem Falle ist die einmalige Eindampfung zur Trockne mit der kleinen Menge Salzsäure eine leichte Arbeit. Die Löslichkeit der oxalsauren Kalkerde in Essigsäure existirt nicht, wenn ein kleiner Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak vorhanden ist, wie dies an sich unvermeidlich ist. Oxalsaurer Kalk mit Essigsäure behandelt gibt ein Filtrat, worin Ammoniak keinen Niederschlag bewirkt, wohl aber oxalsaures Ammoniak. Digerirt man oxalsauren Kalk mit Essigsäure und oxalsaurem Ammoniak, so gibt das Filtrat auch mit Ammoniak keine Trübung. Was nun den Gehalt an Schwefelsäure im Pyrophosphat betrifft, so ist derselbe bei Anwendung von Salzsäure und Chlormagnesium statt Schwefelsäure und Bittersalz vollständig vermieden.

Zu Seite 496:

Zurückgegangene Phosphorsäure.

Die zurückgegangene Phosphorsäure macht den Fabrikanten von Superphosphat grosse Schwierigkeit, wenn die Konsumenten und Versuchsstationen nur wasserlösliche Phosphorsäure gelten lassen. Eine solche ist immer freie, und diese kann von keiner Pflanze aufgenommen werden, ja sie würde jeden Samen und jede Pflanze tödten, wenn nicht im Boden kohlensaurer Kalk vorhanden wäre, der sie in zurückgegangene verwandelte. Es ist also klar, dass die Phosphorsäure nur im gebundenen Zustande (an Kalk, Eisenoxyd, Thonerde etc.) im Ackerbau zur Anwendung kommt. Das Aufschliessen mit Schwefelsäure hat keinen andern Zweck, als die natürliche Kohäsion des Phosphorits oder der gebrannten Knochen zu brechen, und durch die spätere Fällung mit kohlensaurem Kalk eine hydratische äusserst lockere und leicht aufnehmbare Phosphorsäure an Kalk gebunden darzustellen. Damit stimmt auch die Erfahrung, dass fein vertheiltes Knochenmehl und der bei der Knochenleimfabrikation gewonnene phosphorsaure Kalk eben so befruchtend wirken, wie Superphosphate, obgleich erstere keine Spur löslicher Phosphorsäure enthalten. Es würde deshalb rationell sein, die Superphosphate in einer solchen Weise zu analysiren, dass die bereits zurückgegangene und die nachher noch zum Zurückgehen bestimmte, d. h. die freie, zusammen bestimmt würden. Der Fabrikant ist jetzt genöthigt, 25 bis 30 Proc. mehr Schwefel-

Digitized by Google

säure anzuwenden, als zur Aufschliessung der Phosphorite und Verwandlung in sauren phosphorsauren Kalk nöthig ist, nur um die bei der Analyse verlangte freie Phosphorsäure herzustellen. Dies Verhältniss ist sowohl für den Fabrikanten als auch den Konsumenten nachtheilig, denn ersterer kann die Schwefelsäure nicht umsonst geben, und letzterer muss sie bezahlen. Nun ist aber freie Schwefelsäure viel theuerer als im Gyps gebundene, und ein Zentner 66er Schwefelsäure kostet 15 Mark, während sie im Gyps nur 1 Mark kostet, und überhaupt im freien Zustande gar nicht an die Pflanze kommen darf. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend würde man suchen bei der Superphosphatbildung nur diejenige Menge Schwefelsäure anzuwenden, welche genügt, den sauren phosphorsauren Kalk, aber keine freie Phosphorsäure zu bilden, und ein Schritt weiter würde dahin führen, den sauren phosphorsauren Kalk schon in der Fabrik durch Kalkhydrat wieder zu fällen. Dies würde noch den Nebenvortheil haben, dass die Massen leichter trocknen und die Säcke nicht mehr von der Säure zerstört würden, und dass man keine zurückgegangene Phosphorsäure zu unterscheiden hätte. Dagegen müsste die analytische Chemie ein Mittel finden, den gefällten, trocknen, phosphorsauren Kalk von dem Pulver des natürlichen Phosphorits zu trennen und besonders zu bestimmen.

Ohne gerade soweit zu gehen, schlagen die Fabrikanten Albert und Siegfried[1]) vor, die freie und zurückgegangene Phosphorsäure in einer Operation zu bestimmen, und bedienen sich dazu einer Flüssigkeit, die aus 240 g Weinsäure, mit Ammoniak zu sättigen, dann 16 cbcm Ammoniak von 0·96 zuzusetzen und auf 1 Liter mit Wasser aufzufüllen, bereitet wird. Zur Lösung der Superphosphate wird auf 1 g. 40 cbcm der alkalisch weinsauren Ammoniakflüssigkeit genommen, nach und nach im Mörser mit Ausguss fein abgerieben und in ein 100-cbcm-Kölbchen gebracht, nach einer Stunde auf 100 cbcm aufgefüllt und von diesem Filtrat 50 cbcm = 0·5 g Superphosphat mit Magnesiamixtur gefällt und das ausgewaschene Doppelsalz schliesslich mit Uran titrirt.

Bekanntlich hat Fresenius[2]) das neutrale zitronensaure Ammoniak zur Ausziehung der zurückgegangenen Phosphorsäure empfohlen, dagegen die gemeinsame Ausziehung der löslichen und zurückgegangenen durch dasselbe Mittel verworfen, weil sich saures zitronensaures Ammoniak bildet, welches auch den reinen Phosphorit angreift. Dieser Uebelstand soll nun durch die Anwendung der alkalischen weinsauren Ammoniaklösung vermieden werden. Fernere Versuche müssen nachweisen, dass die von Albert und Siegfried vorgeschlagene Methode diesen Zweck erfüllt.

---

[1]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 16, 184.
[2]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 10, 154.

Digitized by Google

Zu Seite 551:

Eisenoxyd in Mineralwässern.

5 bis 6 Liter Wasser werden mit Salzsäure zur Trockne verdampft, nach Zusatz von etwas Salzsäure wieder gelöst und filtrirt. Man gewinnt die zu bestimmende Kieselerde.

Man fällt im Filtrat das Eisenoxyd warm mit Ammoniak und wäscht aus. Diese erste Fällung geschieht nur um etwaige Salpetersäure nicht als Eisen zu bestimmen. Man löst das Eisenoxyd vom Filtrum mit warmer Salzsäure, filtrirt in eine Stöpselflasche, und wäscht aus. Man setzt nun eine überschüssige Menge Jodkalium zu, füllt den leeren Raum der Flasche mit Kohlensäure, verschliesst sogleich und lässt 24 Stunden stehen. Dann bestimmt man das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$, oder bei geringen Mengen mit $^1/_{100}$ unterschwefligem Natron.

Ist die Menge des Eisens bedeutend, so kann man auch nach Gewicht bestimmen. Das Filtrat von 5 bis 6 Liter mit Salzsäure eingedampften Wassers wird erst mit Ammoniak gefällt, wobei Thonerde, Phosphorsäure und kleine Mengen Mangan, Kalk und Bittererde mit niederfallen können. Den Niederschlag löst man vom Filtrum in Salzsäure, wäscht aus, setzt Tartarus natronatus zu und fällt warm mit Schwefelammonium, wobei sich das Schwefeleisen ballt, rein niederfällt und mit heissem Wasser ausgewaschen werden kann. Man löst wieder in Salzsäure auf, oxydirt mit Salpetersäure und fällt mit Ammoniak. Nach Verbrennung des Filters wird gewogen.

Ist das Eisen mit grossen Mengen fremder nicht metallischer Substanzen vermischt, so fällt man es einmal mit Schwefelammonium und verfährt dann wie oben.

Zu S. 622:

Phosphor im Gusseisen.

Bei Auflösung des Eisens in Königswasser verflüchtigt ein Theil Phosphor mit den Gasen, wie Stöckmann[1]) ermittelt hat. Es soll deshalb nur reine Salpetersäure angewendet werden. 5 g gepulvertes Spiegeleisen werden in 60 cbcm reiner Salpetersäure von 1·200 specifischem

[1]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 16, 179.

Digitized by Google

Gewicht in einem grossen Becherglase aufgelöst, die Lösung in einen Porzellantiegel von 250 cbcm Inhalt gespült, zur Trockne gebracht und zur Verbrennung der Kohle und Zerstörung der organischen Substanz geglüht. Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Molybdänsäurelösung, Ueberführung des Niederschlags in phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, wie bekannt, und Wägen des Pyrophosphats.

Die Sache würde bedeutend abgekürzt, wenn man die erste salpetersaure Eisenoxydlösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht und trocknet, und dann in einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron mit etwas Chlorkalium, um die Masse leichter schmelzbar zu machen, in einem Platintiegel einschmelzt. Im Filtrat kann die Phosphorsäure durch Salmiak und Bittererdemixtur unmittelbar gefällt werden. Ich beziehe mich hier auf ein „ἀυτός ἔφα“ von Heinrich Rose aus Poggendorff's Annalen 76, 233: „Phosphorsaures Eisenoxyd wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zersetzt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält das ausgewaschene Eisenoxyd keine Spur Phosphorsäure, dann löst man es in Chlorwasserstoffsäure, versetzt die Lösung mit Weinsäure, Chlorammonium, schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak, so erhält man nicht die geringste Fällung“.

Dasselbe gilt natürlich auch von den Phosphorsäure haltenden Erzen, dem Raseneisenstein und anderen. Die von Otto vorgeschlagene Methode, die Fällung des Eisenoxyds durch Weinsäure zu vermeiden, gibt immer ein eisenhaltiges phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, und auch die Molybdänmethode ist nicht vorwurfsfrei, indem nach Holthof[1]) der Bittererde-Niederschlag immer Molybdän enthält; auch ist die gelbe Farbe des Filtrats vom Molybdänniederschlag ein Zeichen, dass noch Phosphorsäure in Lösung ist.

Zu Seite 647:

Typenmetall.

2·675 g Typenmetall mit NO_5 zur Trockne, dann heiss gelöst, hinterliessen geglühte 0·448 g SbO_4 = 0·3508 g = 13·107 Proc. Antimon. Die salpetersaure Lösung, mit viel SO_3HO im Wasser gefällt, gaben geglühtes 3·382 g schwefelsaures Bleioxyd = 2·310 g = 86·351 Proc. Blei

Antimon	13·107
Blei	86·351
	99·458

statt 100 wegen des schwefelsauren Bleioxyds.

[1]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 16, 192.

Digitized by Google

Alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung.

Es wird vorausgesetzt, dass die Phosphorsäure unter allen Umständen als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak ausgeschieden und als solche, statt zu glühen, zu messen sei. Durch einen glücklichen Griff kam Franz Stolba[1]) auf den Gedanken, dieses Salz mit Säure zu messen. Als Indicator dient die Kochenilletinctur, da die störenden Körper, Eisenoxyd, Thonerde und Metallsalze, an sich durch den Gang der Arbeit ausgeschlossen sind. Wie die Phosphorsäure in den einzelnen Fällen ausgeschieden werde, gehört nicht hierin. Wir messen also immer das unlösliche Doppelsalz und schliessen aus dem Säureverbrauch auf den Gehalt an Phosphorsäure. Das Doppelsalz besteht aus PO_5, $2\,MgO, NH_4O$, also aus 1 Atom Phosphorsäure und 3 Atome Basis. Werden davon 2 Atome Basis durch Säure gesättigt, so bleibt die Phosphorsäure an 1 Atom Basis gebunden im neutralen Zustand zurück. Jeder Ueberschuss von Säure bringt dann die saure Reaction hervor.

Zum Verständniss dieses Vorganges wurden folgende Versuche gemacht.

Das bekannte Doppelsalz phosphorsaures Natron-Ammoniak (Sal microcosmicum) zur Abkürzung mit S. M. bezeichnet, besteht aus PO_5, NaO, NH_4O, $HO + 9\,HO$, reagirt ebenfalls alkalisch und kann alkalimetrisch gemessen werden. 1 g erforderte 4·8 cbcm Normal-Salzsäure und enthält nach der Formel $\frac{71{\cdot}36}{209{\cdot}36} = 0{\cdot}3408$ g PO_5, also 1 cbcm Normalsäure $= 0{\cdot}071$ g PO_5, d. h. ganz nahe das Atomgewicht. Wurde nun 1 g S. M. mit Bittererdemixtur gefällt, ausgewaschen und das Doppelsalz mit derselben Salzsäure gemessen, so wurden 9·6 cbcm verbraucht, also die doppelte Menge des obigen. Dies erklärt sich sehr einfach. In dem S. M. sind 2 Atom Basis und 1 Atom basisches Wasser, welches alkalimetrisch nicht wirkt; es braucht also nur 1 Atom Basis gesättigt zu werden, und die saure Reaction tritt bei dem kleinsten Säureüberschuss ein. In dem Bittererdedoppelsalz sind 3 Atome wirklicher Basis und kein basisches Wasser; es muss also für dieselbe Menge S. M., mit Bittererde gefällt, doppelt so viel Säure als für das Salz vor der Fällung verbraucht werden, wie auch der Versuch zeigte.

Wird das S. M. in der Platinschale bis zum Schmelzen in einem Glase erhitzt, so bleibt PO_5, NaO übrig, die bekannte Phosphorsalzperle aus der Löthrohrzeit. Diese in Wasser gelöst ist ganz neutral, färbt weder rothes noch blaues Lackmuspapier, noch Kochenilletinctur und durch einen Tropfen Ammoniak zeigte Kochenille die violette Färbung.

---

[1]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 16, 100.

Digitized by Google

Dagegen phosphorsaures Natron mit 2 Atom Natron und 1 Atom basischen Wassers zeigt vor dem Glühen und nach dem Glühen dieselbe Alkalität, weil eben im ersten Falle das Wasser nicht mitreagirte, und im zweiten Falle die 2 Atome Natron noch vorhanden sind. Der Schluss von der Alkalität auf die Phosphorsäure setzt also immer die Kenntniss von der Anzahl der Atome Basis voraus. Die drei basischen Verbindungen, d. h. solche, welche 3 Atome wirklicher Basen und nicht basisches Wasser enthalten, erfordern 2 Atome Säure bis zur sauren Reaction, und diejenigen, welche 1 Atom basisches Wasser enthalten, nur 1 Atom Säure, und die sogenannten metaphosphorsauren Salze mit 1 Atom wirklicher Basis sind neutral. Unter der Voraussetzung, dass man aus allen Verbindungen die Phosphorsäure in der Bittererdeverbindung abscheiden könne, hat man den Vortheil, eine ganz gleiche Bestimmung für alle phosphorsauren Salze zu haben. Es kam nun darauf an, bequeme Formen für die Titerflüssigkeiten und die messende Säure zu finden.

Die empirische Phosphorsäureflüssigkeit mit 10 g PO_5 im Liter wird am besten aus dem oben erwähnten S. M. dargestellt, indem man 29·324 g zu 1 Liter löst. Jeder Cubikcentimeter enthält dann 0·010 g PO_5. Um eine gleich starke Salzsäure darzustellen, misst man 20 cbcm reine Salzsäure von der gewöhnlichen Stärke in den Mischcylinder, ergänzt bis zu 1000 cbcm und macht eine Probe.

Man lässt 10 cbcm Phosphorsäureflüssigkeit in eine Porzellanschale laufen, setzt Kochenilletinctur hinzu, welche sogleich tief violett gefärbt wird und lässt die Salzsäure aus einer in $^1/_{10}$ cbcm getheilten Bürette auslaufen, bis der letzte Tropfen keine sichtbare Veränderung mehr hervorbringt. War die Säure richtig, so musste man auch 10 cbcm verbrauchen. Braucht man aber weniger, z. B. nur 9 cbcm, so hat man den Rest so zu verdünnen, dass aus 9 Volum 10 werden. Sind also noch 990 cbcm Säure übrig, so hat man 9 : 10 = 990 : 1100; es wird also auf 1100 cbcm aufgefüllt, umgeschüttelt und noch einmal probirt. Diese Säure, welche dem S. M. gegenüber 0·010 g PO_5 anzeigt, bedeutet dem Bittererdedoppelsalz gegenüber nur 0·005 g PO_5 und wird damit berechnet.

Zugleich liegt auch darin eine Bittererdebestimmung. Da wir 2 Atome Bittererde haben und 2 Atome Säure verbrauchen, so ist die Bittererde proportional der Säure im Atomverhältniss, dagegen die Phosphorsäure nur zur Hälfte. Wir haben also, wenn wir dieselbe Säure wie für PO_5 gebrauchen wollen:

$^1/_2$ Atom PO_5 : 1 Atom MgO
35·68 : 20 = 0·005 : 0·0028.

Jeder Cubikcentimeter dieser Säure bedeutet also 0·0028 g MgO.

Für Versuchsstationen chemischer Dünger würde sich die auf PO_5 titrirte Salzsäure empfehlen, dagegen für einzelne Versuche könnte man

Digitized by Google

die gewöhnliche normale Salzsäure anwenden. Dieselbe entspricht für jeden Cubikcentimeter

0·020 g Bittererde
0·03568 g Phosphorsäure und
0·0575 g Arsensäure,

wenn man das entsprechende arsensaure Bittererde-Ammoniak in Händen hat. Freie PO_5 kann man nicht wohl alkalimetrisch messen, weil die verunreinigenden fremden Säuren (NO_5, SO_3) ebenfalls mitgemessen werden, und weil sich die messenden Basen ungleich zu PO_5 verhalten. Am besten fällt man sie ebenfalls als Bittererdedoppelsalz und bestimmt dies wie oben. Misst man freie PO_5 mit Barytwasser, so ist für jeden Cubikcentimeter auf Normal reducirtes Barytwasser nur $^1/_2$ Tausendstel des Atomgewichts in Ansatz zu bringen, da der Baryt als zweibasisch gefällt wird. Beim Fällen durch Bittererdelösung schliesst man alle fremden Säuren aus.

Untersuchung von Mehl auf unorganische Beimengungen, nach C. Himly in Kiel.

Diese in Holland absichtlich zubereiteten und in den Handel gebrachten Beimengungen sind Gyps, Kreide, Schwerspath. Das specifische Gewicht dieser Stoffe ist für Kalkstein 2·57 bis 2·78; für Kreide 2·23; Schwerspath 4·48; ungebrannten Gyps 2·32, gebrannten Gyps 1·81; Marmor 2·72; Knochenmehl 1·65. Dagegen ist das specifische Gewicht des Chloroforms 1·50, also bedeutend geringer als bei den erwähnten Stoffen. Da nun das Chloroform keinen der in Betracht kommenden Stoffe auflöst, so ergibt sich der anzustellende Versuch von selbst. Es ist erforderlich, einen Fingerhut voll des zu untersuchenden Mehles in einen Reagirzylinder zu schütten und darauf denselben bis zu $^3/_4$ mit Chloroform zu füllen, stark umzuschütteln und in verticaler Richtung eine Zeit lang hinzustellen. Das Mehl sammelt sich unter der Oberfläche des Chloroforms, in dem oberen Theil des Zylinders, d. h. es schwimmt im Chloroform, während sich die mineralischen Stoffe auf dem Boden des Gefässes ablagern. Bei ganz unverfälschtem Mehle zeigt sich auch eine kleine Menge eines grauen, braunen oder schwarzen Absatzes, wahrscheinlich Pulver von den Mühlsteinen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Anleitung

zum

Gebrauch der folgenden Tafel.

Die Tafel erleichtert die Berechnung, indem sie Multiplicationen in Additionen verwandelt.

Gesetzt, man habe zur Sättigung einer gewogenen Menge Pottasche 156·5 cbcm Normalsäure verbraucht und wolle das dieser Menge entsprechende reine kohlensaure Kali berechnen. Wir finden kohlensaures Kali unter Nr. 10 der Tafel.

Darnach entsprechen

Normalprobeflüssigkeit		kohlens. Kali		
100	cbcm	6·911	g	(der Punkt *) zwei Stellen rechts)
50	„	3·4555	„	(der Punkt eine Stelle rechts)
6	„	0·41466	„	(der Punkt unverändert)
0·5	„	0·034555	„	(der Punkt eine Stelle links)
156·5	cbcm	= 10·815715	g	kohlensaures Kali.

*) In Schrift gewöhnlich Komma, als bequemer.

Digitized by Google

der in der fünften Columne in den Rubrik

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bed

Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der in der C flüssigkeit in der

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3
1	Natrium	N	0·023	0·046	0·069
2	Natron, wasserleeres . .	N	0·031	0·062	0·093
3	Natronhydrat	N	0·040	0·080	0·120
4	Trockn. kohlens. Natron .	N	0·053	0·106	0·159
5	Kryst. kohlens. Natr. (10 Aq)	N	0·143	0·286	0·429
6	Dopp. kohlens. Natr. (1 Aq.)	N	0·084	0·168	0·252
7	Kalium	N	0·3911	0·07822	0·11733
8	Kali	N	0·04711	0·09422	0·14133
9	Kalihydrat (1 Aq.) . . .	N	0·05611	0·11222	0·16833
10	Kohlens. Kali, wasserleer .	N	0·06911	0·13822	0·20733
11	Dopp. kohlens. Kali (1 Aq.)	N	0·10011	0·20022	0·30033
12	Ammoniak	N	0·017	0·034	0·051
13	Salmiak	N	0·05346	0·10692	0·16038
14	Kalcium	N	0·020	0·040	0·060
15	Kalk	N	0·028	0·056	0·084
16	Kohlensaurer Kalk . . .	N	0·050	0·100	0·150
17	Chlorkalcium	N	0·05546	0·11092	0·16638
18	Kryst. Chlorkalcium (6 Aq.)	N	0·10946	0·21892	0·32838
19	Schwefelsaurer Kalk . .	N	0·068	0·136	0·204
20	Gyps (2 Aq.)	N	0·086	0·172	0·258
21	Salpetersaurer Kalk . .	N	0·082	0·164	0·246
22	Baryum	N	0·0685	0·1370	0·2055
23	Baryt	N	0·0765	0·1530	0·2295
24	Barythydrat (1 Aq.) . .	N	0·0855	0·1710	0·2565
25	Barytkrystalle (9 Aq.) .	N	0·1575	0·3150	0·4725
26	Kohlensaurer Baryt . .	N	0·0985	0·1970	0·2955
27	Chlorbaryum (wasserleer)	N	0·1040	0·2080	0·3120
28	Salpetersaurer Baryt . .	N	0·1305	0·2610	0·3915

Digitized by Google

: Paragraphen enthaltenen Zahlen.

ikcentimeter der Probeflüssigkeit; Aq. bedeutet Atom Wasser.

men der Substanz" genannten Substanz, welche den Cubikcentimetern Probe-
ticalcolumne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0·092	0·115	0·138	0·161	0·184	0·207
0·124	0·155	0·186	0·217	0·248	0·279
0·160	0·200	0·240	0·280	0·320	0·360
0·212	0·265	0·318	0·371	0·424	0·477
0·572	0·715	0·858	1·001	1·144	1·287
0·336	0·420	0·504	0·588	0·672	0·756
0·15644	0·19555	0·23466	0·27377	0·31288	0·35199
0·18844	0·23555	0·28266	0·32977	0·37688	0·42399
0·22444	0·28055	0·33666	0·39277	0·44888	0·50499
0·27644	0·34555	0·41466	0·48377	0·55288	0·62199
0·40044	0·50055	0·60066	0·70077	0·80088	0·90099
0·068	0·085	0·102	0·119	0·136	0·153
0·21384	0·26730	0·32076	0·37422	0·42768	0·48114
0·080	0·100	0·120	0·140	0·160	0·180
0·112	0·140	0·168	0·196	0·224	0·252
0·200	0·250	0·300	0·350	0·400	0·450
0·22184	0·27730	0·33276	0·38822	0·44368	0·49914
0·43784	0·54730	0·65676	0·76622	0·87568	0·98514
0·272	0·340	0·408	0·476	0·544	0·612
0·344	0·430	0·516	0·602	0·688	0·774
0·328	0·410	0·492	0·574	0·656	0·738
0·2740	0·3426	0·4110	0·4795	0·5480	0·6165
0·3060	0·3825	0·4590	0·5355	0·6120	0·6885
0·3420	0·4275	0·5130	0·5985	0·6840	0·7695
0·6300	0·7875	0·9430	0·11025	1·2600	1·4175
0·3940	0·4925	0·5910	0·6895	0·7880	0·8865
0·4160	0·5200	0·6240	0·7280	0·8320	0·9360
0·5220	0·6525	0·7830	0·9135	1·0440	1·1745

Digitized by Google

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssigk in der Columne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3
29	Strontium	N	0·04367	0·08734	0·13101
30	Strontian	N	0·05167	0·10334	0·15501
31	Kohlensaurer Strontian .	N	0·07367	0·14734	0·22101
32	Chlorstrontium, wasserleer	N	0·07913	0·15826	0·23739
33	Salpetersaurer Strontian .	N	0·10567	0·21134	0·31701
34	Kohlenstoff	N	0·006	0·012	0·018
35	Kohlensäure	N	0·022	0·044	0·066
36	Zink	N	0·03253	0·06506	0·09759
37	Zinkoxyd	N	0·04053	0·08106	0·12159
38	Bittererde	N	0·02	0·04	0·06
39	Schwefelsaures Natron .	N	0·071	0·142	0·213
40	Glaubersalz (10 Aq.) . .	N	0·161	0·322	0·483
41	Schwefelsaures Kali . .	N	0·08711	0·17422	0·26133
42	Schwefelsäure (wasserleer)	N	0·040	0·080	0·120
43	Salzsäure	N	0·03646	0·07292	0·10938
44	Salpetersäure (wasserleer)	N	0·054	0·108	0·162
45	Schwefelsäure, wasserleer	N	0·040	0·080	0·120
46	Schwefelsäurehydrat . .	N	0·049	0·098	0·147
47	Saur. schwefels. Kali (1 Aq.)	N	0·13611	0·27222	0·40833
48	Saur. schwefels. Natr. (1 Aq.)	N	0·120	0·240	0·360
49	1/3 At. Thonerde . . .	N	0·0196	0·0392	0·0588
50	1/3 At. Kalialaun (24 Aq.)	N	0·1818	0·3636	0·5454
51	Essigsäure	N	0·051	0·102	0·153
52	Eisessig	N	0·060	0·120	0·180
53	Weinsäure (wasserleer) .	N	0·066	0·132	0·198
54	Kryst. Weinsäure . . .	N	0·075	0·150	0·225
55	Weinstein (1 Aq.) . . .	N	0·18811	0·37622	0·56433
56	Doppelt weinsaures Natron	N	0·19	0·38	0·57
57	Zitronensäure (wasserleer)	N	0·060	0·120	0·180
58	Kryst. Zitronensäure (1 Aq.)	N	0·07	0·14	0·21

Digitized by Google

1. bedeutet Atom Wasser. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der ubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolumne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0·17468	0·21835	0·26202	0·30569	0·34936	0·39303
0·20668	0·25835	0·31002	0·36169	0·41336	0·46503
0·29468	0·36835	0·44202	0·51569	0·58936	0·66303
0·31652	0·39565	0·47478	0·55391	0·63304	0·71217
0·42268	0·52835	0·63402	0·73969	0·84536	0·95103
0·024	0·030	0·036	0·042	0·048	0·054
0·088	0·110	0·132	0·154	0·176	0·198
0·13012	0·16265	0·19518	0·22771	0·26024	0·29277
0·16212	0·20265	0·24318	0·28371	0·32424	0·36477
0·08	0·10	0·12	0·14	0·16	0·18
0·284	0·355	0·426	0·497	0·563	0·639
0·644	0·805	0·966	1·127	1·288	0·449
0·34844	0·43555	0·52266	0·60977	0·69688	0·78399
0·160	0·200	0·240	0·280	0·320	0·360
0·14584	0·18230	0·21876	0·25522	0·29168	0·32814
0·216	0·270	0·324	0·378	0·432	0·486
0·160	0·200	0·240	0·280	0·320	0·360
0·196	0·245	0·294	0·343	0·392	0·441
0·54444	0·68055	0·81666	0·95277	1·08888	1·22499
0·480	0·600	0·720	0·840	0·960	1·080
0·0784	0·0980	0·1176	0·1372	0·1568	0·1764
0·7272	0·9090	1·0908	1·2726	1·4544	1·6362
0·204	0·255	0·306	0·357	0·408	0·459
0·240	0·300	0·360	0·420	0·480	0·540
0·264	0·330	0·396	0·462	0·528	0·594
0·300	0·375	0·450	0·525	0·600	0·675
0·75244	0·94055	1·12866	1·31677	1·50488	1·69299
0·76	0·95	1·14	1·33	1·52	1·71
0·240	0·300	0·360	0·420	0·480	0·540
0·28	0·35	0·42	0·49	0·56	0·63

Digitized by Google

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssig in der Columne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder $^1/_{10}$ Normal.	1	2	3
59	Bernsteinsäure(wasserleer)	N	0·050	0·100	0·150
60	Kryst. Bernsteinsäure . .	N	0·059	0·118	0·177
61	Salicylsäure, wasserleer .	N	0·129	0·258	0·387
62	Kryst. Salicylsäure (1 Aq.)	N	0·138	0·276	0·414
63	Oxalsäure (wasserleer) .	N	0·036	0·072	0·108
64	Kryst. Oxalsäure (3 Aq.) .	N	0·063	0·126	0·189
65	Oxalsalz (3 Aq.) . . .	N	0·14611	0·29222	0·43833
66	Vierf. oxalsaur. Kali (3 Aq.)	N	0·21811	0·43622	0·65433
67	Essigäther	N	0·088	0·176	0·264
68	2 At. Eisen	$^1/_{10}$N	0·0056	0·0112	0·0168
69	1 At. Eisenoxyd . . .	$^1/_{10}$N	0·008	0·016	0·024
70	2 At. kryst. Eisenvitr. (7 Aq.)	$^1/_{10}$N	0·0278	0·0556	0·0834
71	2 At. kr. schwefels. Eisenoxydul-Ammon (6 Aq.)	$^1/_{10}$N	0·0392	0·0784	0·1176
72	Jod	$^1/_{10}$N	0·0127	0·0254	0·0381
73	Jodkalium	$^1/_{10}$N	0·016611	0·033222	0·049833
74	$^1/_6$ At. Jod	$^1/_{10}$N	0·0021167	0·0042333	0·0063500
75	2 At. unterschwefl. Säure	$^1/_{10}$N	0·0096	0·0192	0·0288
76	2 At. unterschwefligsaur. Natron (5 Aq.)	$^1/_{10}$N	0·0248	0·0496	0·0744
77	Chlor	$^1/_{10}$N	0·003546	0·007092	0·010638
78	Brom	$^1/_{10}$N	0·008	0·016	0·024
79	$^1/_2$ At. Cyan	$^1/_{10}$N	0·0013	0·0026	0·0039
80	$^1/_2$ At. Cyankalium . .	$^1/_{10}$N	0·0032555	0·0065110	0·0097665
81	Schweflige Säure . . .	$^1/_{10}$N	0·0032	0·0064	0·0096
82	$^1/_2$ At. Antimon	$^1/_{10}$N	0·0061	0·0122	0·0183
83	$^1/_2$ At. Antimonoxyd . .	$^1/_{10}$N	0·0073	0·0146	0·0219
84	Schwefelantimon . . .	$^1/_{10}$N	0·0085	0·0170	0·2055
85	Kaliumeisencyanid . . .	$^1/_{10}$N	0·032933	0·065866	0·098799
86	2 At. Kupfer	$^1/_{10}$N	0·006336	0·012672	0·019008

Digitized by Google

q. bedeutet Atom Wasser. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der ıbikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolumne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0·200	0·250	0·300	0·350	0·400	0·450
0·236	0·295	0·354	0·413	0·472	1·531
0·516	0·645	0·774	0·903	1·032	1·161
0·552	0·690	0·828	0·966	1·104	1·242
0·144	0·180	0·216	0·252	0·288	0·324
0·252	0·315	0·378	0·441	0·504	0·567
0·58444	0·73055	0·87666	1·02277	1·16888	1·31499
0·87244	1·09055	1·30866	1·52677	1·74488	1·96299
0·352	0·440	0·528	0·616	0·704	0·792
0·0224	0·0280	0·0336	0·0392	0·0448	0·0504
0·032	0·040	0·048	0·056	0·064	0·072
0·1112	0·1390	0·1668	0·1946	0·2224	0·2502
0·1568	0·1960	0·2352	0·2744	0·3136	0·3528
0·0508	0·0635	0·0762	0·0889	0·1016	0·1143
0·066444	0·080355	0·099667	0·116277	0·132888	0·149499
0·008466	0·0105833	0·0127000	0·0148167	0·016933	0·0190500
0·0384	0·0480	0·0576	0·0672	0·0768	0·0864
0·0992	0·1240	0·1488	0·1736	0·1984	0·2232
0·014184	0·017730	0·021276	0·024822	0·028368	0·031914
0·032	0·040	0·048	0·056	0·064	0·072
0·0052	0·0065	0·0078	0·0091	0·0104	0·0117
0·0130220	0·0162775	0·0195330	0·0227885	0·0260440	0·0292995
0·0128	0·0160	0·0192	0·0224	0·0256	0·0288
0·0244	0·0305	0·0366	0·0427	0·0488	0·0549
0·0292	0·0365	0·0438	0·0511	0·0584	0·0657
0·0340	0·0425	0·0510	0·0595	0·0680	0·0765
0·131732	0·164665	0·197598	0·230531	0·263464	0·296397
0·025344	0·031680	0·038016	0·043352	0·050688	0·057024

Digitized by Google

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssig in der Columne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder $\frac{1}{10}$ Normal.	1	2	3
87	2 At. Kupferoxyd . . .	$\frac{1}{10}$N	0·007936	0·015872	0·023808
88	$\frac{1}{6}$ At. Chlorsäure . . .	$\frac{1}{10}$N	0·0012577	0·0025154	0·003773
89	$\frac{1}{6}$ At. chlorsaur. Kali .	$\frac{1}{10}$N	0·0020428	0·0040856	0·006128
90	$\frac{1}{6}$ At. Jodsäure . . .	$\frac{1}{10}$N	0·002783	0·005566	0·008349
91	$\frac{1}{6}$ At. jodsaures Kali . .	$\frac{1}{10}$N	0·003568	0·007136	0·010704
92	$\frac{1}{6}$ At. Bromsäure . . .	$\frac{1}{10}$N	0·002	0·004	0·006
93	$\frac{1}{6}$ At. bromsaures Kali .	$\frac{1}{10}$N	0·002785	0·005570	0·008355
94	$\frac{2}{3}$ At. Chrom	$\frac{1}{10}$N	0·0016746	0·0033492	0·0050238
95	$\frac{1}{3}$ At. Chromoxyd . . .	$\frac{1}{10}$N	0·002549	0·005098	0·007647
96	$\frac{2}{3}$ At. einf. chroms. Kali	$\frac{1}{10}$N	0·00649	0·01298	0·01947
97	$\frac{1}{3}$ At. dopp. chroms. Kali	$\frac{1}{10}$N	0·004919	0·009838	0·014757
98	2 At. Kobalt	$\frac{1}{10}$N	0·005898	0·011796	0·017694
99	2 At. Kobaltoxydul . .	$\frac{1}{10}$N	0·007498	0·014996	0·022494
100	1 At. Kobaltoxyd . . .	$\frac{1}{10}$N	0·008298	0·016596	0·024894
101	2 At. Nickel	$\frac{1}{10}$N	0·0059	0·0118	0·0177
102	2 At. Nickeloxydul . .	$\frac{1}{10}$N	0·0075	0·0150	0·0225
103	1 At. Nickeloxyd . . .	$\frac{1}{10}$N	0·0083	0·0166	0·0249
104	3 At. Cer	$\frac{1}{10}$N	0·0138	0·0276	0·0414
105	3 At. Ceroxydul . . .	$\frac{1}{10}$N	0·0162	0·0324	0·0486
106	1 At. Ceroxydoxydul . .	$\frac{1}{10}$N	0·0170	0·0340	0·0510
107	Chlor	$\frac{1}{10}$N	0·003546	0·007092	0·010638
108	Bleichsalze als freies Chlor	$\frac{1}{10}$N	0·003546	0·007092	0·010638
109	2 At. Cyan	$\frac{1}{10}$N	0·0052	0·0104	0·0156
110	2 At. Cyanwasserstoff . .	$\frac{1}{10}$N	0·0054	0·0108	0·0162
111	2 At. Cyankalium . . .	$\frac{1}{10}$N	0·013022	0·026044	0·039066
112	Chlor	$\frac{1}{10}$N	0·003546	0·007092	0·010638
113	Chlorkalium	$\frac{1}{10}$N	0·007457	0·014914	0·022371
114	Chlornatrium	$\frac{1}{10}$N	0·005846	0·011692	0·017538
115	Chlorammonium	$\frac{1}{10}$N	0·005346	0·010692	0·016038
116	Silber	$\frac{1}{10}$N	0·010797	0·021594	0·032391

Digitized by Google

iq. bedeutet Atom Wasser. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der ubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolumne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0·031744	0·030680	0·047616	0·055552	0·063488	0·071424
0·0040308	0·0062885	0·0075462	0·0088039	0·0100616	0·0113193
0·0081712	0·0102140	0·0122568	0·0142996	0·0163424	0·0183852
0·011132	0·013915	0·016698	0·019481	0·022264	0·025047
0·014272	0·017840	0·021408	0·024976	0·028444	0·032112
0·008	0·010	0·012	0·014	0·016	0·018
0·011140	0·013925	0·016710	0·019495	0·022280	0·025065
0·0066984	0·0083730	0·0100476	0·0118232	0·0133968	0·0250714
0·010196	0·012745	0·015294	0·017843	0·020392	0·022941
0·02596	0·03245	0·03894	0·04543	0·05192	0·04841
0·019676	0·024595	0·029514	0·034433	0·039352	0·044271
0·023592	0·029490	0·035388	0·041286	0·047184	0·053082
0·029992	0·037490	0·044988	0·052486	0·059984	0·067482
0·033192	0·041490	0·049788	0·058086	0·066384	0·074682
0·0236	0·0295	0·0354	0·0413	0·0472	0·0531
0·0300	0·0375	0·450	0·0525	0·0600	0·0675
0·0332	0·0415	0·0498	0·0581	0·0664	0·0747
0·0552	0·0690	0·0828	0·0966	0·1104	0·1242
0·0648	0·0810	0·0972	0·1134	0·1297	0·1458
0·0680	0·0850	0·1020	0·1190	0·1360	0·1530
0·014184	0·017730	0·021276	0·024822	0·028368	0·031914
0·014184	0·017730	0·021276	0·094822	0·028368	0·031914
0·0208	0·0260	0·0312	0·0364	0·0416	0·0468
0·0216	0·0270	0·0324	0·0378	0·0432	0·0486
0·052088	0·065110	0·078132	0·091154	0·104176	0·117198
0·014184	0·017730	0·021276	0·024822	0·023368	0·031914
0·029828	0·037285	0·044742	0·052199	0·059656	0·067113
0·023384	0·029230	0·035076	0·040922	0·046768	0·052614
0·021384	0·026730	0·032076	0·037422	0·042768	0·048114
0·043188	0·053985	0·064782	0·075579	0·086376	0·097173

Digitized by Google

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit in der Columne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche da

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3
117	Quecksilberoxydul . . .	1/10N	0·0208	0·0416	0·0624
118	Wasserleere Schwefelsäure	1/10N	0·004	0·008	0·012
119	Schwefelsäurehydrat . .	1/10N	0·0049	0·0098	0·0147
120	Schwefelsaures Kali . .	1/10N	0·008711	0·017422	0·026133
121	Schwefelsaures Natron .	1/10N	0·0071	0·0142	0·0213
122	Blei	1/10N	0·010357	0·020714	0·031071
123	Bleioxyd	1/10N	0·011157	0·022314	0·033471
124	2 At. Jod	1/10N	0·0254	0·0508	0·0762
125	2 At. Jodkalium . . .	1/10N	0·033222	0·066444	9·099666
126	Schwefelwasserstoff . . .	1/10N	0·0017	0·0034	0·0051

Digitized by Google

q. bedeutet Atom Wasser. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der ubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolumne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0·0832	0·1040	0·1248	0·1456	0·1664	0·1872
0·016	0·020	0·024	0·028	0·032	0·036
0·0196	0·0245	0·0294	0·0343	0·0392	0·0541
0·034844	0·043555	0·052266	0·060977	0·069688	0·088399
0·0284	0·0355	0·0426	0·0497	0·0568	0·0639
0·041428	0·051765	0·052141	0·072409	0·082856	0·093213
0·044629	0·055785	0·066942	0·078099	0·079256	0·100413
0·1015	0·1270	0·1524	0·1778	0·2032	0·2286
0·132888	0·166110	0·199332	0·232554	0·265776	0·298998
0·0068	0·0085	0·0102	0·0119	0·0136	0·0153

Digitized by Google

Vollständige Apparate zur Maassanalyse.

Die Bearbeitung des vorliegenden Werkes gab zu der Erfindung derjenigen Methoden Veranlassung, welche für sich richtige und unter einander stimmende Apparate zu konstruiren erlaubten. Sämmtliche Raumgrössen beziehen sich auf das Repsold'sche Kilogramm (S. 41) mit Berücksichtigung der Korrectionsgrössen von Schumacher und Repsold, und zwar ist die Einheit des Raumes derjenige Raum, den ein Gramm des genannten Kilogramms destillirtes Wasser bei 14° R. oder 17·5° C. einnimmt. Dadurch stimmen alle Apparate mit einander überein. Es ist überall der Grundsatz festgehalten worden, die Instrumente durch diejenige Operation zu graduiren, mit der sie bei der Anwendung gebraucht werden. So werden die Büretten und Pipetten durch Auslaufenlassen, die 1000-, 500-, 300-cbcm-Flaschen durch Einfüllen, die 100-cbcm-Flaschen durch Auslaufen graduirt.

Die Pipetten sind auf Abstrich oder Antupfen graduirt (S. 32).

Titrirte Flüssigkeiten und Substanzen werden von mir nicht mehr abgegeben.

Dr. Mohr.

			Mk.	Pf.
1) Quetschhahnbüretten, mit Ausflussspitze und elastischer Klemme montirt, bis 59 cbcm			4	—
Dieselben von 60 bis 69 cbcm	in 5tel cbcm		4	25
Dieselben von 70 bis 79 cbcm			4	50
Dieselben von 80 bis 89 cbcm			4	75
Dieselben von 90 bis 99 cbcm			5	—
Dieselben von 100 bis 109 cbcm			6	—
Dieselben von 110 bis 129 cbcm			6	50
Dieselben von 130 bis 150 cbcm			7	—
Dieselben bis 35 cbcm	in 10tel cbcm		4	—
Dieselben von 36 bis 50 cbcm			5	—
2) Quetschhahnbüretten zum Ab- und Zufluss (Seite 17) mit 2 Quetschhähnen mit Kautschukrohr bis 60 cbcm			7	—
bis 80 cbcm			8	—
3) Chamäleonbüretten mit Holzfuss, innerem Ausflussrohr und Blaserohr (S. 22, Fig. 30) in 5tel cbcm getheilt, bis 35 cbcm			5	—

Digitized by Google

	Mk.	Pf.
36 bis 59 cbcm	6	—
60 bis 79 cbcm	7	—
80 bis 100 cbcm	7	50
Mit Blasekugel (Seite 25, Fig. 32) in 5tel cbcm getheilt,		
60 bis 79 cbcm	7	50
80 bis 100 cbcm	8	50
4) Handpipetten zu 10 bis 12 cbcm in 10tel cbcm	1	50
Dieselben von 13 bis 20 cbcm	2	—
Dieselben unter 10 cbcm	—	75
Dieselben zu 1 cbcm in 100tel cbcm	1	50
5) Vollpipetten zu Abstrich graduirt mit Strich im Halse,		
zu 100 cbcm	2	—
zu 50 cbcm	1	50
zu 10 cbcm	1	—
6) Maassflaschen mit Kreisstrich im Halse,		
zu 1000 cbcm	3	—
zu 500 cbcm	2	—
zu 300 cbcm	1	50
zu 250 cbcm	1	50
zu 200 cbcm	1	50
zu 100 cbcm	1	—
7) Mischzylinder mit Glasstopfen (S. 44, Fig. 64) von 10 zu 10 cbcm	6	—
8) Etagère zu 6 Büretten	7	50
9) Quetschhähne von Messing	—	40
10) Vollständige Titrirapparate:		
1) Etagère mit Porzellanfuss	7	50
2) 4 Büretten zu 5tel, 2 zu 10tel cbcm	26	—
3) 1 Chamäleonbürette mit Blaserohr	6	—
4) 1 Mischzylinder	6	—
5) 1 Flasche zu 1000, 500, 300, 2 zu 100 cbcm	8	50
6) 1 Pipette zu 100, 50, 2 zu 10 cbcm	5	50
7) 1 Pipette zu 10 bis 12 cbcm in 10tel	1	50
	61	—
Verpackung besonders, für vollständige Titrirapparate Nr. 10	3	—

Digitized by Google

ALPHABETISCHES REGISTER.

A.

Ablesen 14, 15.
Ablesung in der Literflasche 42.
Ablesepapier 14, 15.
Ablesung der Büretten 14, 15.
Abscheidung von Niederschlägen ohne Papierfiltra 69.
Absoluter Fehler der Bürette 89.
Absorbirter Sauerstoff im Wasser 220.
Absorption von Ammoniak 114.
— von Jod in Jodkalium 261.
Ab- und Zuflussbürette 16, 17, 18.
Ab- u. Zuflussbürette für Kalilösung 97.
Ab- und Zuflussbürette für 100 cbcm Kochsalzlösung 383.
Acidimetrie 132.
— Kieffer's 134.
— Pettenkofer's 138.
Ackererde 567.
darin Bestimmung von:
1. Kohlensäure 571.
2. Chlor, Eisenoxyd, Kalk, Bittererde 572.
3. Organischen Resten, Humussäure, Humin 573.
4. Ammoniak 576.
5. Schwefelsäure 577.
6. Alkalien 577.
7. Phosphorsäure 578.
Aether organischer Säuren, acidimetrische Bestimmung 163.
Aetzkaliflüssigkeit, Aufbewahrung 133.
Aetznatron 100.
Aetznatron und -Kali 103, 104.
Alaune 483.
Alaunerde, Analyse 657.
1. Schwefel 657.
2. Eisen 658.
3. Thonerde 658.
4. Die organischen Bestandtheile 658.
Alkalien und Erden in organischsauren Salzen 105.
Alkaligehalt in Mineralien als Chlormetalle durch Silber 398.
Alkalimetrie 72.
Alkalimetrische Operation 85, 99.
Alkalische Erden 115.
Alkalische Erden als Chlormetalle durch Silber 397.
Alkaloide mit Jodlösung 317.
Alkoholbestimmung in Bier u. Wein 722.
Ammoniak, gebundenes 110.
1. mit normalen Flüssigkeiten 111.
2. nach Pettenkofer's Methode 111.
3. directe Bestimmung 112.
— alkalimetrische Bestimmung 106.
— als Chlorammonium durch Silber 396.
— gebundenes, durch bromirtes unterchlorigsaures Natron 338.
Ammoniakbestimmungsapparat 113, 114.
Analyse ohne Bürette 57.
— ohne Gewichte 58.
— volumetrische 1.
Analytische Wage 62, 64.
Angewandter Theil 451.
Ankerit 608.
Annäherungsprobe in der Silberanalyse 379.
Antimon und Blei 647.
Antimonoxyd gegen Chromsäure und Uebermangansäure 241.
— mit Jod 279.
Apparate zur Maassanalyse 750 u. f.
Aqua amygd. amar. 347.
Argentan 650.
Arsenige Säure mit Jod 324.
— — gegen Chromsäure und Uebermangansäure 241.
Arsenigsaures Natron oder Kali gegen Chlor, Brom und Jod 319.
Asbestfiltrum 69, 697.
Atomgewichte zum Abwägen 52.
Atomgewichtsbestimmungen durch Titrirung 170.

Digitized by Google

Aufbewahrung von Natron 96.
— der schwefligen Säure 258.
— von Maassflüssigkeiten 37.
— von Zinnchlorür 296.
Aufstellung der Ab- und Zuflussbürette 16, 17.
Augit 507.
Ausblasen der Pipetten 32.
Ausfliessen der Pipetten 32.
Ausgelaugte Holzasche 454.
Austrocknung von Bier und Wein 695.
Azotometer 709.
Azotometrie 708.

B.

Baryt, alkalimetrische Bestimmung 118.
— als chromsaurer Baryt durch unterschwefligsaures Natron 303.
— als Chlorbarium durch Silber 397.
— mit chromsaurem Kali 420.
— technische Analyse 475.
Barytwasser, Aufbewahrung 568.
Berechnungen 70.
Berechnung der Chamäleonanalysen 185.
Bereitung des Chamäleons 178.
— der Messflüssigkeiten 198.
Berlinerblau durch Chamäleon bestimmt 205.
Bernsteinsäure 152.
Bier 692.
Bittererde, alkalimetr. Bestimmung 128.
— kohlensaure 118.
— durch phosphorsaures Natron-Ammoniak 435.
— Trennung von Alkalien 663.
A. Aus der schwefelsauren Verbindung:
1. Mit essigsaurem Baryt 663.
2. Mit Barytwasser 663.
3. Bittererde und Alkali in je einer Hälfte 664.
4. Mit Chlorplatin und phosphorsaurem Natron 664.
B. Aus der Chlorverbindung:
5. Durch Glühen mit kohlensaurem Ammon 664.
6. Durch Glühen mit Quecksilberoxyd 664.
7. Durch blosses Glühen 664.
8. Durch mehrmaliges Erhitzen mit Kleesäure 664.
9. Durch Fällen der Bittererde mit phosphors. Ammon, Entfernen der Phosphorsäure mit Bleizucker 664.
10. Mit kohlensaurem Silberoxyd 664.
11. Mit concentrirtem kohlensauren und reinem Ammoniak 664.
Bitterspath 608.
Blasebürette 23.
Blaseflasche 25.
Blausäure, Destillation 350.
— mit Silber bestimmt 345.
Bleichsalze mit Jodkalium 271.
— nach Penot 323.
Blei durch Chamäleon bestimmt 198.
Bleierze 640.
— und Antimon 647.
Blei und Zinn 646.
Bleiglanz, Bleierze 640.
Bleihyperoxyd 314.
Blei, metallisches, Prüfung auf fremde Beimengungen 643.
Bleioxyd, alkalimetr. Bestimmung 125.
— mit Schwefelnatrium 424.
— mit schwefelsaurem Kali gefällt 423.
— mit neutralem chromsauren Kali 424.
Bleizucker 645.
Blutlaugensalz, durch Chamäleon bestimmt 203.
— rothes, durch Chamäleon bestimmt 206.
Borsäure, nach Marignac 161.
Braunkohle 662.
Braunstein, durch arsenigsaures Natron 340.
— durch Eisensalz bestimmt 195.
— auf Manganoxyd und Mangansuperoxyd analysirt 599.
— Handelsanalyse 586.
1. Mit Salzsäure in Jodkalium 594.
2. Durch Eisenoxydul 596.
a. Mit Chamäleon 596.
b. Mit chromsaurem Kali 596.
3. Durch Oxalsäure 597.
Brom, freies, durch arsenigsaures Kali 333.
— — durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron 270.
Bromsäure mit Salzsäure u. Jodkalium 301.
Bronze 639.
Brunnenwasser, Analyse 557.
a. allgemeine Analyse 557.
b. specielle Analyse 561.
c. Härte 562.
d. organische Stoffe 563.
Büretten 2 bis 28.
— Ablesung 14, 15.
— englische 27.
— Gay-Lussac's 20, 21.
— Füllung 12.
— Geissler's 22.
— hängende 9.
— Kersting's 28.
Bürettenétagère 11.
Bürettenklemme 10.

C.

Centrifugalmaschine 158.
Ceroxyd als Oxydoxydul mit Salzsäure in Jodkalium destillirt 307.

Digitized by Google

Chamaeleon minerale 174.
Chamäleon, Aufbewahrung 187.
— Gebrauch 186.
— Titerstellung
1. Mit Eisen 180.
2. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak 182.
3. Mit Oxalsäure 184.
4. Mit Blutlaugensalz 185.
Chilisalpeter 482.
Chlor durch Quecksilberoxydlösung 358.
— durch Silberlösung 352.
— — — mit neutralem chromsauren Kali, als Indicator 354.
— freies, durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron 269.
— Brom und Jod in salzartigen Verbindungen 360.
— gegen arsenigsaures Natron 327.
— gegen Eisenoxydulsalze, Rest gegen Chamäleon 224.
— und Brom, indirecte Bestimmung durch Silber 361.
— und Jod, Trennung durch Destillation mit Eisenchlorid 364.
Chloralhydrat 165.
Chlorcalciumtopf 68.
Chlordestillation in Jodkalium 251, 324.
— nach Bunsen 252.
— nach Fresenius 253.
Chlorkalium und Chlornatrium durch Silberlösung 397.
Chlorkalk gegen arsenigsaures Natron 359.
Chlorometrie 319.
Chlorometrische Operation 323.
Chlorsäure mit Salzsäure u. Jodkalium 299.
— durch Chamäleon bestimmt 222.
Chlorsaure Salze, als Chlormetalle durch Silber 397.
Chrom, Atomgewichtsbestimmung gegen Eisen 230.
Chrom als Chromsäure durch Eisen bestimmt 238.
Chromeisenstein 622.
Chromgelb, Analyse 656.
Chromsaures Silberoxyd, Löslichkeit in Wasser 359.
Chromsäure als Bestimmungssubstanz 230 u. f.
— als Rest gegen Eisenoxydulsalze mit Chamäleon 223.
— mit Salzsäure in Jodkalium destillirt 302.
— mit Salzsäure und unterschwefligsaurem Natron 341.
— mit Chlorbarium 422.
— acidimetrische Bestimmung 151.
Clemens Winkler's Gasometer 702.
Coleus Verschaffelti 80.
Crelle's Rechentafeln 90.
Cubikcentimeter 39.
Cyan durch ammoniakalische Kupferlösung 351.
— durch Kupferlösung 350.
— durch Silberlösung 345.
— in Verbindungen mit Jodlösung bestimmt 273.
Cyankalium durch Silber 345.

D.

Decigrammhäkchen 66.
Decimeter 38.
Despretz's Tabelle 39.
Destillation der Blausäure zur Bestimmung 350.
Digerirflasche für Jodentwicklung 253, 291.
Dolomit 475.
Doppelt schwefels. Kali und Natron 142.
Doppelt weinsaures Natron 151.
Drehbare Etagère 11, 36.
Dreiweghahn 726.

E.

Eau de Javelle gegen arsenigsaures Natron 328.
Einbohrhahn 536.
Einfüllen von Zinnchlorür in die Bürette 296.
Eisen durch Chamäleon bestimmt 190.
— als Oxydul durch Chromsäure bestimmt 236.
— als Chlorid mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron 290.
— durch Zinnchlorür und Jod 295, 727.
Eisencyanürcyanid durch Chamäleon bestimmt 206.
Eisendoppelsalz 182, 184.
Eisendrahtlösung 181, 182.
Eisenerze, Lösung 191.
Eisenerze 621.
— Schwefel, Phosphor, Kupfer in denselben 614.
Eisenoxyd in Mineralwasser 733.
— Reduction zu Oxydul 192.
— phosphorsaures 211.
Eisensäure 314.
Eisenspath 621.
Eisenvitriol mit Kupfervitriol 614.
Eisenvitriol, Kupfervitriol und Zinkvitriol 616.
Empirische Flüssigkeit 56.
Englische Bürette 27.
Erden, alkalische 114.

Digitized by Google

Erdmann's Schwimmer 15, 16.
Erfindung neuer maassanalytischer Methoden 721.
Erhebung der Silberprobe auf 1000; 380.
Essig, acidimetrische Bestimmung 148.
Essigäther, acidimetrische Bestimmung 163.
Essigsäure, acidimetrische Bestimmung 148.

F.

Fällungsanalysen 343.
Farbenwechsel 73.
Fassen der Mineralwasser 542, 543, 544.
Feldspath 508.
Ferridcyankalium als Blutlaugensalz bestimmt 206.
Feste Bestandtheile der Mineralwasser 547.
Flaschenbürette 58.
Flasche mit Kautschukventil 181, 182, 309.
Flusswasser, Analyse 557.
Form der Gewichte 65.
— — Decigramme 66.
Fremde Metalle im Silber 393.
Fresenius, Chlordestillation 253.
Fruchtzucker 443.

G.

Galvanische Flüssigkeit 652.
Gasanalyse, technisch-chemische 702.
Gasbürette nach Winkler 702.
Gasbürette 706.
Gasometer für Meteoreisen 606.
Gasometrische Arbeiten 702.
Gaswasser 472.
Gay-Lussac's Alkalimetrie 72.
Gebundenes Kali und Natron in neutralen und sauren Salzen 105.
Gebundene Säuren, allgemeine Bestimmung 167.
Geissler's Bürette 22.
Gerbsäure 689.
Gewichte 62.
Glashahnbürette 7.
Glasstabklemme 9.
Gmelin's Salz durch Chamäleon bestimmt 206.
Glockenmetall 639.
Gold als Restanalyse gegen Kleesäure 219.
Gramme in Grane 541.
Grane in Gramme 541.
Graphit, Kohlenstoffgehalt 585.
Guano 497.
Gyps 502.

H.

Hämatoxylinpapier 79.
Hämatoxylinlösung 79.
Hängende Bürette 4.
Härte des Brunnenwassers 562.
Halten der Pipetten 34.
Handbürette mit Blaserohr 189.
Harn, Säurebestimmung 162.
Harn 668.
Bestimmung von:
1. Kochsalz 668.
2. Harnstoff
a. ohne Correction 670.
b. mit Correction 670.
3. Phosphorsäure 671.
4. Kalk 672.
5. Eisen 672.
6. Harnsäure 672.
7. Freie Säure 673.
8. Ammoniak 674.
9. Freie Kohlensäure 676.
10. Kali und Natron 676.
11. Harnzucker 677.
12. Jod 677.
13. Summe der festen Bestandtheile 678.
14. Specifisches Gewicht 678.
15. Harnsedimente.
a. Freie Harnsäure 679.
b. Harnsaures Natron 679.
c. Oxalsaurer Kalk 679.
d. Phosphors. Ammoniak-Magnesia 679.
e. Harnsaures Ammoniak 680.
Harnsäure mit Chamäleon 227.
Harnstoff mit salpeters. Quecksilberoxyd 440.
Harnzucker 443.
Honigzucker 443.
Holzasche 452.
Holzessig, acidimetrische Bestimmung 195.
Hornblende 507.
Hyperoxyde 195.
— gegen arsenigsaures Kali 341.

I.

Indicator 55.
Indigo 680.
Jod durch Palladium gefällt 366.
— durch Eisenchlorid ausgeschieden und mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt 260, 726.
— durch Kupferchlorür oder -Vitriol 262.
— durch Oxydation bestimmt 264.
— durch Untersalpetersäure ausgeschie-

Digitized by Google

den mit Schwefelkohlenstoff u. unterschwefligsaurem Natron 263.
Jod gegen arsenigsaures Kali 334.
— gegen unterschwefligsaures Natron 243.
— freies und gebundenes, durch unterschwefligsaures Natron 259, 260.
— gebundenes, mit Eisenchlorid, dieses in Chlorür umgesetzt und mit Chamäleon gemessen 225.
Jod und Brom gebunden, durch unterschwefligsaures Natron bestimmt 270.
Jodbestimmung nach Bunsen 256.
Jodkalium mit Quecksilberchlorid gefällt 425.
Jodkaliumstärkepapier 322.
Jodometrische Säuremessung 315.
Jodsäure mit Salzsäure und Jodkalium 300.

K.

Kadmium durch Chamäleon bestimmt 216.
Kali als Kieselfluorkalium bestimmt 159.
— Messung 101.
Kalibaryröhre 534.
Kalibestimmung 729.
Kalibürette mit Kalkröhre 133.
Kali als Weinstein bestimmt 153.
Kali, doppelt chromsaures, gegen Eisenoxydul 230.
Kali, kohlensaures 101.
Kalisalpeter 480.
Kali u. Natron indirect aus den Chlormetallen durch Silber 397.
Kali und Natron als Kieselfluorkalium-Natrium bestimmt 159.
Kaliumeisencyanid mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron 284.
— durch Chamäleon bestimmt 206.
Kaliumeisencyanür, durch Chamäleon bestimmt 203.
Kalk, alkalimetrische Bestimmung 116.
— als Chlorcalcium durch Silber bestimmt 397.
— als oxalsaurer Kalk durch Chamäleon bestimmt 197.
— kohlensaurer in natürlichen Wässern 117.
— technische Analyse 475.
Kalkstein 474.
Kanonengut 639.
Karbolsäure 316.
Kersting's Bürette 27.
Kesselstein 479.
Kieffer's Acidimetrie 134.
Kleesalz, acidimetrische Bestimmung 153.
Kleesäure, acidimetrische Bestimmung 153.
Kleesäure durch Chamäleon bestimmt 196.
— als Grundlage der Alkalimetrie 90.
— Reinigung 90.
Klicker, zum Schliessen der Büretten 6.
Knochenmehl 484.
Kobalt und Nickel 654.
Kobaltoxyd als Hyperoxyd mit Jodkalium und Salzsäure bestimmt 305.
— reines 391.
— technische Analyse 477.
Kochenilletinctur 77.
Kochsalzlösung, koncentrirte 357.
Kohlensäure. Gewichtsbestimmung:
1. Fresenius-Will 510.
2. Vom Verfasser 515.
3. Von Rose und Anderen 514.
— Bestimmung der gesammten, freien und gebundenen 541.
— Tabelle für Gewicht und Volum 570.
— nach Pinkus nach Volum 521.
— nach Volum 517, 518, 575.
— ausgeathmete 529.
— als Chlorbarium durch Silber 397.
— gebundene 517.
— freie, in Luft 523.
— gespannte in Mineralwässern und Getränken 536.
— alkalimetrische Bestimmung 122.
— mit Lackmus nach Kersting 143.
Kohlensäureabsorptionsapparate 126, 574.
Kohlensäureapparat 574.
Kohlensäurebestimmungsapparat nach Fresenius-Will 512, 513.
— nach Rose 514.
— nach Mohr 515.
Kohlensaures Ammon, Ammoniakbestimmung durch Silber 396.
— — Kohlensäurebestimmung 396.
Kohlens. Kalk, Baryt, Strontian, als Chlormetalle durch Silber 397.
Kohlensaures Kali und Natron als Chlormetalle durch Silber 397.
— Natron als Grundlage der Alkalimetrie 72.
Kohlenstoff im Graphit 585.
Koprolith 496.
Korrigirung des absoluten Fehlers 89.
Korrigirung überstürzter Analysen 190.
Krönig's Ventil 181.
Krümelzucker 443.
Kupfer, Handelsanalyse:
1. titrimetrisch 630.
2. gemischte Methode 631.
1. Mit metallischem Eisen das Kupfer gefällt, FeO mit Chromsäure bestimmt 240.
2. Als Kupferoxydul mit Eisenchlorid, Eisenrest mit Chromsäure 240.

Digitized by Google

Kupfer, Handelsanalyse:
3. Als metallisches Kupfer mit Eisenchlorid gefällt u. Fe O mit Chromsäure bestimmt 240.
Kupfer mit Cyankalium bestimmt 438.
— mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron 288, 720.
— mit Blutlaugensalz gefällt 478.
— als Halbschwefelkupfer geglüht 627.
— als Oxydul durch Chamäleon bestimmt 201, 202.
— durch Eisen gefällt 201.
— metallisches, durch schwefelsaures Eisenoxyd und Chamäleon 201.
— und Zink 638.
— und Zinn 639.
— mit Schwefelnatrium gefällt 435.
— in Eisenerzen 614.
— Sammlung im Platintiegel 625.
Kupfererze 623.
a. oxydische 623.
b. geschwefelte 624.
Kupferhüttenproducte 623.
Kupferkies 623.
Kupferoxyd, phosphorsaures 623.
Kupfervitriol und Zinkvitriol 616.
Kurcumapapier 81.

L.

Lackmus 724.
Labarraque'sche Flüssigkeit durch arsenigsaures Natron 328.
Lackmustinctur 73.
Lignum campechianum 79.
Liquation nach Mulder 385.
Literflasche 40.
Lösliche Salze in Mineralwässern 549.
Luftleerer Raum, Beziehung darauf 45.

M.

Maassanalyse 1.
Maassanalyse, verschiedene Arten 53.
— directe 53.
Maassanalytische Methoden, Erfindung neuer 721.
Maassflaschen 37.
Maasspipette mit oberem Schluss 27.
Magneteisen in Basalten 609.
Malachit 623.
Malzextract 694.
Mangan- und Eisenerze, gemischte 602.
Manganoxyd als Eisenrest gegen Chromsäure 239.
— mit Salzsäure in Jodkalium destillirt 304.
Manganhyperoxyd durch arsenigsaures Natron 340.
— durch Chamäleon bestimmt 195.
Manganoxydul als Hyperoxyd bestimmt 195.
— durch phosphorsaures Natron-Ammoniak 435.
Mangansäure 314.
Manometer 526.
Marguerite's Methode 174.
Mehl, auf unorganische Beimengung 737.
Messing 638.
Messpipetten 34.
Meteoreisenmassen, Untersuchung 604.
Meteoreisen, frei von Kohlenstoff 607.
Meteorite 603.
Metrisches System 37.
Milch 695.
Mineralwasser, Analyse 538.
Mischcylinder 44.
Mischflasche 44.
Molybdän 218.
Morphium 685.
Most, acidimetrische Bestimmung 166.
Mutterlauge der Salinen 477.

N.

Nachfüllbürette 19.
Nachfüllflasche 557.
Natron, Messung 100.
— als Kieselfluornatrium 159.
— als Chlornatrium durch Silber 397.
— doppelt weinsaures, acidimetrische Bestimmung 151.
— rohes schwefelsaures 502.
Natronlösung, normale kohlensaure 83.
Natronsalpeter 482.
Neigung der Büretten 22.
Neusilber 650.
Nickel in seinen Erzen 648.
— und Kobalt 654.
Nickeloxyd als Hyperoxyd mit Jodkalium und Salzsäure 306.
Normale Lösung 51.
Normalkilogramm 40.
Normalkleesäure 93.
Normaloxalsäure 93.
Normalsäure 85.

O.

Operation der Jodbestimmung 254.
Opium 685.
Organische Säure, Alkalien oder Erden als Chlormetalle durch Silber 397.
Organische Stoffe im Trinkwasser 563.

Digitized by Google

Oxalium, alkalimetrische Bestimmung 153.
Oxalsäure 196.
— als Grundlage der Alkalimetrie 90.
Oxydationsanalyse 172.
Ozon mit unterschwefligsaurem Natron 298.

P.

Palladium durch Jod bestimmt 369.
Pariser Blau durch Chamäleon bestimmt 205.
Pettenkofer's Acidimetrie 138.
— Methode für Kohlensäure 535.
Pfannenstein 478.
Pflanzenpigmente 73, 725.
Pharmacie, Anwendung der Titrirmethode 710.
Phosphor in Eisenerzen 622, 733.
Phosphorit 486.
Phosphorsäure durch Bittererdesalze bestimmt 487.
— mit Bleisalzen, Rest mit chromsaurem Kali 430, 433.
— mit Chamäleon bestimmt 211.
— mit Molybdänsäure bestimmt 490.
— mit Weingeist geschieden 492.
— mit Uranoxydsalzen gefällt 427.
— als phosphorsaures Eisenoxyd mit Chamäleon 211.
— alkalimetrische 735.
— zurückgegangene 731.
Phosphorsaures Eisenoxyd 613.
— Kupferoxyd 623.
Pipetten 28 bis 37.
— mit Saugrohr für Chlorwasser 269.
— zu Barytwasser 139.
— zu Blausäure 347.
— im Reisefutterale 545.
Pipettenétagère 36.
Platinkilogramm 40.
Pottasche 455.
Praktische Bemerkungen über den Gebrauch des Chamäleons 186.
Preismethode 58, 61.
Probenehmen bei der Silberanalyse 381.
Probeziehung der Ackererde 569.
Probezieher für Dammerde 571.
Probeerhebung auf 1000 bei der Silberanalyse 380.

Q.

Quadratcentimeter 38.
Quetschhahn 3.
— einfacher 8.
— Gintl's 6.
Quetschhahn von Horn 5.
Quetschhahnbürette 2.
Quecksilber als Chlorid gegen Eisenoxydulsalze und Chamäleon 217.
— als Chlorür mit Jodlösung in Chlorid 287.
Quecksilbererze 655.
Quecksilberoxyd durch Kaliumeisencyanid 406.
— durch Chlornatrium nach Liebig 403.
Quecksilberoxydul als Rest von Chlornatrium durch Silber 401.
Quellwasser, Analyse 557.

R.

Raseneisenstein 613.
Reaction durch Betupfung 407.
Rechentafeln 70.
Reductionsanalysen 172.
Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul 192.
Respiration kleiner Thiere 535.
Respirometer 530.
Restanalyse 53.
Rohe Soda 465.
Roheisen 579, darin Bestimmung:
1. von Eisen 580.
2. von Kohlenstoff 581.
3. von Schwefel 583.
4. von Mangan 583.
5. von Silicium 584.
6. von Kupfer 584.

Rohrzucker, alkalimetr. Bestimmung 119.
Röhrenkühler 473.
Rosolsäure 80.
Rothkupfererz 659.
Richtigstellung der Normallösung 87.
Rübenasche 458.

S.

Salinische Mineralwasser 553.
Salicylsäure als Indicator 82.
— acidimetrische Bestimmung 152.
Salpeter, Prüfung der Reinheit 481.
Salpetersäure mit Eisenoxydul und dessen Rest mit Chromsäure 240.
— alkalimetrische Bestimmung 120, 141, 142, 725.
— Umsetzung in Ammoniak, dann in Stickstoff 339.
— durch Chamäleon bestimmt 207.
— durch Eisensalze nach Pelouze 207.
— mit Eisenoxydulsalzen, das Eisenoxyd mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt 308, 728.

Digitized by Google

Salpetersäure, reine 391.
— Scheidewasser 767.
Salpetersaure Salze, als Chlormetalle durch Silber 398.
Salpetersäure als Rest von Chromsäure 240.
Salpetrige Säure durch Chamäleon bestimmt 209.
Salpetrigsaure Verbindungen in natürlichen Wässern 311.
Salzsäure, alkalimetrische Bestimmung 141.
— rohe 665.
Sauerstoff, absorbirt in Wasser 220.
Saugröhre 29.
Säuremessung, jodometrische 315.
Säurebestimmung in gefärbten Flüssigkeiten 166.
— in Erd- und Metalloxydsalzen 167.
Säuremessung im Harn 162.
Schalenarretirung 418.
Schiesspulver 504.
Schlempekohle 458.
Schmelze 465.
Schumacher's Kilogramm 48.
Schutz gegen Dämpfe 66, 67.
Schwefel 618.
— in Kiesen, Blenden, alkalimetrisch bestimmt 619.
— — — als Schwefelsäure mit Baryt und chromsaurem Kali 420.
— Phosphor, Kupfer in Eisenerzen 614.
— in Schwefelmetallen 616.
— aus Sodaresten 469.
Schwefelalkalien mit ammoniakalischer Zinklösung 413.
Schwefeleisen 617.
Schwefelsäure, acidimetrische Bestimmung 142.
— oxydometrische Bestimmung 222.
— gebundene, alkalimetrische Bestimmung 128.
— mit Bleisalzen und Jodkalium 415.
— durch kohlensaures Alkali 129.
— durch Baryt 129.
— durch Bleioxyd 130.
— durch Strontian 130.
— mit Barytsalzen gefällt, Rest mit chromsaurem Kali 418.
— rohe 666.
Schwefelsäureflasche mit Kautschukkugel 187.
Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak 182.
Schweflige Säure 276.
Schwefelwasser 552.
Schwefelwasserstoff durch Chamäleon 211.
— durch Jodlösung 277.
— gegen arsenigsaures Natron 334.
— im Leuchtgas 337.
Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid als Eisenoxydul bestimmt 230.
— mit Silberlösung gefällt 439.
— mit ammoniakalischer Zinklösung 413.
— -Apparate 627, 628, 629.
Schweflige Säure durch Jodlösung bestimmt 276.
Schwimmer, Erdmann's 15.
— Bestimmung des specif. Gewichtes durch 719.
Seifen 687.
1. Fettsäuren 687.
2. Alkali 687.
3. Wasser 687.
Selensäure 314.
Silber durch Chlornatrium 370.
— durch Jodkalium 371.
— durch Rhodanammonium 372.
— reines 389.
Silberhyperoxyd 314.
Silberlegirungen, ungleiche Erstarrung 394.
Silberoxyd, chromsaures, Löslichkeit in Wasser 359.
Silberprobe, empirisch-technische 372.
— Auflösung 382.
Similor 638.
Soda, technische Analyse 461.
Sodamutterlauge 468.
Sombreroguano 486.
Soole, natürliche und gradirte 477.
Spatheisenstein 621.
Specifisches Gewicht mit der Pipette bestimmt 714.
— — von Flüssigkeiten mit maassanalytischen Apparaten 717.
— — der festen Körper als Schwimmer, der flüssigen durch Schwimmer 719.
Stärkelösung 248.
Stärkepräparat 322.
Stärkezucker 443.
Stehbürette 25, 189.
Steinkohle 660.
1. Feuchtigkeit 660.
2. Koksausbeute 660.
3. Asche 661.
4. Schwefel 661.
Stickstoffbestimmung als Ammoniak durch Silber 397.
Streng's und Kessler's Methoden 240.
Strontian, alkalimetrische Bestimmung 119.
— als Chlorstrontium durch Silber 397.
— technische Analyse 475.
Substanzwage 62.
Sulfat, rohes schwefelsaures Natron 502.
Sulfhydrometrie 277.
Superphosphat 493.
Süsse Früchte 701.
Systematische Flüssigkeit 56.

Digitized by Google

T.

Tafeln 740 u. f.
Tannin 689.
Thon 659.
Thonerde, acidimetrische Bestimmung 146.
— durch Phosphorsalz und Uran 434.
Titansäure durch Chamäleon 219.
Titer 1.
— nehmen 57.
— stellen 57.
Titrirmethode 1.
— bei Wasseranalyse 538.
— Anwendung in der Pharmacie 710.
Titrimetrisches System 50.
Titriren 1.
Tomback 638.
Torf 662.
Traubenzucker durch:
1. Chamäleon in alkalischer Lösung 266, 312.
2. Chromsaures Kali in alkalischer Lösung 312.
3. weinsaure alkalische Eisenlösung 312.
4. Kaliumeisencyanid 312.
Traubenzucker mit alkalischer Kupferlösung 443.
Trocknen 67.
Tropfapparat von Mulder 387.
Tüpfelanalyse 55.
Typenmetall 734.

U.

Ueberjodsäure 314.
Uebermangansäure durch Eisen bestimmt 196.
Uebermangansaures Kali 174.
— gegen Eisenoxydul oder Kleesäure 174.
Unbestimmte Flüssigkeiten 57.
Unlösliche Bestandtheile in Mineralwässern 551.
Unterchlorigsaure Salze mit Jodkalium 271.
— — mit arseniger Säure 328.
— — mit Chamäleon 224.
Unterschweflige Säure durch Jod bestimmt 268.
Unterschwefligsaures Natron aus Sodarückständen 472.
Uranoxyd durch phosphorsaures Natron bestimmt 434.
Urprüfung 56, 87.

V.

Vanadinsäure 314.
Vitriolöl acidimetr. Bestimmung 142.
Vollpipetten 29.
Volumetrische Analyse 1.
Volumveränderungen des Wassers 40.

W.

Wage 62.
Wasserglas 667.
Wasserstoffhyperoxyd, durch übermangansaures Kali 221.
Wägeschiffchen 590.
Wein 692.
— acidimetrische Bestimmung 166.
Weinsäure, acidimetrische Bestimmung 149.
— technische Analyse 700.
Weinstein, acidimetrische Bestimmung 150.
— technische Analyse 698.
Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodaresten 469.
Wismuth, durch Chamäleon bestimmt 200.

Z.

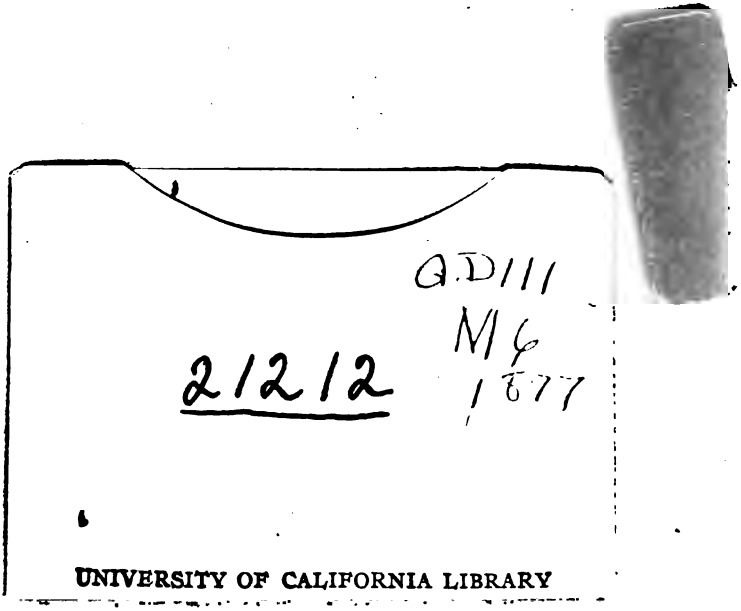
Zehnteljodlösung 245.
Zehntel normale Lösung 51.
Zehntel unterschwefligsaures Natron 245.
Zeolithe 506.
Zink, durch Chamäleon 214.
— durch Kaliumeisencyanür 408.
— durch Schwefelnatrium:
— mit Schwefelnatrium 410.
1. mit Betupfung 410.
2. mit alkalischer Bleilösung 411.
3. mit Nickelchlorür 411.
4. durch Kaliumeisencyanür 408.
Zink, metallisches, Prüfung 637.
— durch Kaliumeisencyanid gefällt 409.
— als Schwefelzink mit Eisenchlorid 214.
— als Zinkeisencyanid mit Jodkalium 286.
Zinkerze 634.
Zinkoxyd, alkalimetrische Bestimmung 127.
Zinnerze 655.
Zinnsalz 647.
Zinn und Blei 646.
Zinnchlorür aufzubewahren 296.
— durch Chamäleon bestimmt 216.
Zinnoxydul gegen Eisenchlorid 217.
Zinn als Oxydul in weinsaurer Lösung mit Jod 281.
Zitronensäure 700.
— acidimetrische Bestimmung 151.
Zweiliterflasche 43.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

YC 21882



QD111
M6
1877
21212
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google